MIKROCHIMICA ACTA

ORGAN FÜR REINE UND ANGEWANDTE MIKROCHEMIE

UNTER MITWIRKUNG VON

E. ABDERHALDEN-HALLE · E. ABEL-WIEN · F. ALTEN-BERLIN · A. J. BAILEY-ST. PAUL · R. BERG-KÖNIGSBERG · M. BERGMANN-NEW YORK · E. BEUTEL-WIEN · G. BLIX-UPSALA · J. H. DE BOER-EINDHOVEN · M. BOETIUS-DRESDEN · P. BOGDAN-JASSY · E. R. CALEY-PRINCETON · B. L. CLARKE-NEW YORK · N. D. COSTEANU-CERNAUTI · O. DAFERT-WIEN · P. W. DANCKWORTT-HANNOVER · G. DENIGÈS-BORDEAUX · H. J. DEUTICKE-BONN · W. DIEMAIR-MÜNCHEN · Z. DISCHE-WIEN · E. DITTLER-WIEN · E. EPSTEIN-WIEN · J. ERDÖS-BUDAPEST · H. v. EULER-STOCKHOLM · F. FALTIS-WIEN · A. FISCHER-KOPENHAGEN · H. FISCHER-BERLIN · C. H. FISKE-CAMBRIDGE-BOSTON · A. FRANKE-WIEN · CL. FROMAGEOT-LYON · L. FUCHS-WIEN · M. FURTER-ZÜRICH · O. FÜRTH-WIEN · A. GLAZUNOV-PRIBRAM · E. GLEDITSCH-BLINDERN-OSLO · W. C. DE GRAAFF-UTRECHT · R. GRENGG-WIEN · PH. GROSS-ISTANBUL · L. HACKSPILL-PARIS · F. L. HAHN-QUITO · M. HAITINGER-WIEN · L. T. HALLET-ROCHESTER · F. HAUROWITZ-PRAG · PH. B. HAWK-NEW YORK · F. HECHT-WIEN · K. HÖFLER-WIEN · H. HOLTER-KOPENHAGEN · L. VAN ITALLIE-LEIDEN · H. JANSCH-WIEN · G. JOACHIMOGLOU-ATHEN · P. KARRER-ZÜRICH · J. P. KENDALL-EDINBURG · A. KLEMENC-WIEN · J. KNOP-BRÜNN · A. S. KOMAROWSKY-ODESSA · P. KRUMHOLZ-WIEN · H. LEITMEYER-WIEN · K. LINDERSTRÖM-LANG-KOPENHAGEN · G. G. LONGINESCU-BUCURESTI · G. LUNDE-STAVANGER · K. L. MALJAROFF-MOSKAU · H. MARK-WIEN · A. MARTINI-ROSARIO · G. W. MASON-ITHACA · A. MAYRHOFER-WIEN · J. MEYER-BRESLAU · G. v. MIKÓ-DEBRECEN · A. v. MURALT-BERN · K. NOSAKA-TOKIO · F. PANETH-LONDON · W. PAULI-WIEN · F. RAPPAPORT-WIEN · P. RÂY-CALCUTTA · L. ROSENTHALER-BERN · O. RUFF-BRESLAU · L. RUZICKA-ZÜRICH · K. SAKAGUCHI-TOKIO · T. SASAKI-TOKIO · G. SCHENCK-MÜNCHEN · H. SCHMALFUSS-HAMBURG · A. SCHÖBERL-WÜRZBURG · E. SCHULEK-BUDAPEST · J. SCHWAIBOLD-MÜNCHEN · M. SHIOIRI-TOKIO · D. D. v. SLYKE-NEW YORK · S. P. L. SÖRENSEN-KOPENHAGEN · E. SPÄTH-WIEN · L. W. STAPLES-OREGON · E. STARKENSTEIN-PRAG · A. J. STEENHAUER-LEIDEN · A. STOCK-BERLIN · N. STRAFFORD-MANCHESTER · R. STREBINGER-WIEN · L. v. SZEBELLÉDY-BUDAPEST · A. SZENT-GYÖRGYI-SZEGED · H. TAUBER-FLORENCE · TH. A. THOMSON-DUNEDIN · V. M. TRIKOJUS-SIDNEY · KW. F. TSENG-SHANGHAI · S. E. VEIBEL-KOPENHAGEN · F. VIEBÖCK-WIEN · E. WALDSCHMIDT-LEITZ-PRAG · E. M. P. WIDMARK-LUND · J. H. YOE-VIRGINIA · F. ZARIBNICKY-WIEN · R. ZEYNEK-PRAG · C. ZENGHELIS-ATHEN

REDIGIERT VON

H. K. BARRENSCHEEN-WIEN · G. BERTRAND-PARIS · H. V. A. BRISCOE-LONDON · H. EPPINGER-WIEN · F. FEIGL-WIEN · F. FISCHLER-MÜNCHEN · J. M. KOLTHOFF-MINNEAPOLIS · J. MATTHEWS-LONDON · C. J. VAN NIEUWENBURG-DELFT · J. K. PARNAS-LEMBERG · R. WASICKY-WIEN · P. WENGER-GENF · H. H. WILLARD-MICHIGAN · H. ZANGGER-ZÜRICH

ORGAN DER

ÖSTERREICHISCHEN MIKROCHEMISCHEN GESELLSCHAFT
UND DES MICROCHEMICAL CLUB OF GREAT BRITAIN

BAND I, ZWEITES HEFT

MIT 18 TEXTABBILDUNGEN

(ABGESCHLOSSEN AM 4. JUNI 1937)

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN WIEN · 1937

Mikrochim. Acta

Die **Mikrochimica Acta**

erscheinen zwanglos in Heften, die in kurzer Folge zur Ausgabe gelangen. Je 3—4 Hefte bilden einen Band. Der Preis des Bandes beträgt RM 36.—.

In der Regel können Originalarbeiten nur Aufnahme finden, wenn sie nicht mehr als einen Druckbogen umfassen. Sie werden mit dem Datum des Eingangs versehen und der Reihe nach veröffentlicht, sofern die Verfasser die Korrekturen rechtzeitig erledigen. Abhandlungen polemischen Inhalts werden nur dann zugelassen, wenn sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten. Die Entscheidung über die Aufnahme steht allein der Schriftleitung zu.

Manuskriptsendungen werden erbeten an die

Schriftleitung der „Mikrochimica Acta"
Wien IX, Währingerstraße 25.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

Die Verfasser erhalten eine *Fahnenkorrektur*; Revisionen können grundsätzlich nicht geliefert werden. Bei Beiträgen von in weit entfernten oder überseeischen Ländern wohnenden Mitarbeitern werden die Korrekturen dieser Beiträge im Interesse eines beschleunigten Erscheinens von der Schriftleitung gelesen. Wird jedoch die Übersendung von Fahnenabzügen zur Korrektur gewünscht, so muß die sich daraus ergebende spätere Veröffentlichung von dem Verfasser in Kauf genommen werden.

Die Verfasser erhalten einen Unkostenersatz von S 40.— für den 16seitigen Druckbogen, jedoch im Höchstfalle S 60.— für eine Arbeit. Sie erhalten ferner von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich; weitere Sonderdrucke können in beliebiger Anzahl gegen angemessene Entschädigung geliefert werden.

Im Interesse der unbedingt gebotenen Sparsamkeit wollen die Herren Verfasser auf knappste Fassung ihrer Arbeiten und Beschränkung des Abbildungsmaterials auf das unbedingt erforderliche Maß bedacht sein und zu diesem Zwecke die Aufnahmebedingungen, die auf der IV. Umschlagseite abgedruckt sind, beachten.

Verlag von Julius Springer in Wien I

I. Band — Inhaltsverzeichnis — 2. Heft

Seite

Feigl, F. Mikrochemische Nachweise organischer Verbindungen mit Hilfe von Tüpfelreaktionen 127

Klanfer, K., und **A. Luft.** Nachweis von Oxalsäure in Leder 142

Schäfer, H. Qualitative Analysen und kolorimetrische Schätzungen mit Hilfe der Jenaer Glastüpfelplatte 144

Kondo, Yoshio. Beiträge zur mikrochemischen Materialprüfung 154

Caley, Earle R., and **Jose M. Ferrer,** Jr. Detection and Estimation of Minute Amounts of Fluorine by Means of the Etching Test 160

Martini, A. Über hochempfindliche und spezifische mikrochemische Reaktionen des Sparteins mit Kobalt- und Eisensalzen 164

Dworzak, R., und **A. Friedrich-Liebenberg.** Über die Summenbestimmung der Alkalien und die mikrogravimetrische Bestimmung des Natriums als Natrium-Magnesium-Uranylacetat (mit einem Beitrag zur Mikroanalyse von Mineralwässern) 168

Fortsetzung des Inhaltsverzeichnisses siehe III. Umschlagseite

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien,
Vorstand: Prof. Dr. *E. Späth.*

Mikrochemische Nachweise organischer Verbindungen mit Hilfe von Tüpfelreaktionen.

Von

F. Feigl.

(Eingegangen am 20. September 1936.)

Es darf heute wohl als allgemein anerkannt gelten, daß für mikrochemische Nachweise nicht lediglich eine besondere Arbeitstechnik maßgeblich ist, sondern daß vor allem die Erfaßbarkeit absolut und relativ (d. h. im Verhältnis zu anwesenden Begleitstoffen) möglichst geringer Substanzmengen zu fordern ist. Im Hinblick auf diese Forderungen haben sich die sogenannten Tüpfel- oder Tropfenreaktionen für den mikrochemischen Nachweis zahlreicher Stoffe in der anorganischen Analyse vielfach bewährt; ihre Anwendung empfiehlt sich zur Identifizierung bestimmter Verbindungen im Verlaufe der systematischen Analysen für technische Prüfungen und zur Lösung von Aufgaben der sogenannten Spurensuche nach *F. Emich.* Daß auch organische Stoffe mit Hilfe von Tüpfelreaktionen häufig mit einer Empfindlichkeit nachweisbar sind, die mikrochemischen Ansprüchen genügt, hat Verfasser durch Untersuchungen mit seinen Mitarbeitern im Laufe der letzten drei Jahre an etwa 60 Beispielen dargetan.[1] Auf Grund der bisherigen günstigen Erfahrungen erscheint eine weitere Aufsuchung von geeigneten Tüpfelreaktionen für Zwecke der qualitativen organischen Mikroanalyse zweifellos als wünschenswert, und zwar nicht nur, um in organischen Stoffgemischen die Anwesenheit bestimmter Verbindungen zu erkennen, sondern auch als Erleichterung bei präparativen Arbeiten, um gewisse Auf- und Abbaureaktionen zu verfolgen.

Mit Rücksicht auf die große Zahl und Mannigfaltigkeit organischer Verbindungen erscheint es als naheliegende und auch leichtere Aufgabe der organischen Tüpfelanalyse, zunächst bestimmte Elemente und charakteristische Atomgruppen in organischen Verbindungen mit Sicherheit zu

[1] Vgl. hierzu *F. Feigl*: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2. Aufl., Leipzig. 1935. S. 354.

erkennen. Handelt es sich um den Nachweis bestimmter Elemente (Metalle oder Nichtmetalle), so führt eine geeignete Zersetzung zum Ziele, an die sich dann gewisse in der anorganischen Analyse übliche Nachweise in Form von Tüpfelreaktionen anschließen lassen. Andere Wege sind für die Erkennung bestimmter Atomgruppen erforderlich. Hier kann man entweder eine direkte Reaktionsfähigkeit gegenüber anderen Verbindungen anwenden, durch die farbige Umsetzungsprodukte entstehen oder man schaltet vorerst Umsetzungen ein, die ihrerseits charakteristisch reagierende Verbindungen liefern. Beispiele hiefür wären: der direkte Nachweis von Nitrosoverbindungen (und Nitroverbindungen nach elektrolytischer Reduktion), durch die mit gewissen Prussosalzen entstehende Violettfärbung[1] oder der Nachweis von Carboxylgruppen und deren Derivaten (Ester, Chloride, Anhydride) durch Überführung in Hydroxamsäuren, die sich durch die empfindliche Farbreaktion mit Eisen(III)-Salzen erkennen lassen.[2] Derartige direkte Farbreaktionen organischer Verbindungen sowie etwa vorerst erforderliche Überführungen in typisch reagierende organische Verbindungen lassen sich häufig mit sehr kleinen Substanzmengen ausführen und liefern so niedrige Erfassungsgrenzen, daß man von mikrochemischen Nachweisen sprechen kann. Das gleiche gilt für eine andere Art von organischen Nachweisen, die darin besteht, typische Abbauprodukte (z. B. NH_3 oder CO_2) zu identifizieren und daraus auf das Vorliegen von Verbindungen zu schließen, die unter bestimmten Bedingungen abbaufähig sind. Ferner hat es sich gezeigt, daß man auch solche Umsetzungen anwenden kann, bei denen charakteristisch fluoreszierende Verbindungen entstehen. Als Beispiel hierfür sei erwähnt: Der Nachweis von Aminen durch die Überführung in Rhodaminfarbstoffe durch Kondensation mit Fluoresceïnchlorid,[3] oder der Nachweis von Zitronensäure durch Überführung in das fluoreszierende Ammonsalz der Citrazinsäure.[4] Hier liegt eine neuartige Anwendbarkeit der Fluoreszenzanalyse vor, die noch dadurch eine Erweiterung erfahren dürfte, daß es prinzipiell möglich ist, auch fluoreszierende Verbindungen durch bestimmte Umsetzungen in nichtfluoreszierende Verbindungen überzuführen, so daß demnach sowohl aus dem Auftreten als auch aus dem Verschwinden von Fluoreszenzerscheinungen analytische Schlüsse auf das Vorliegen bestimmt reagierender Atomgruppen gezogen werden können. Schließlich läßt sich auch das Auftreten von katalytischen Effekten bei organischen Umsetzungen in gleicher Weise verwerten, wie beim mikrochemischen Nachweis anorganischer Stoffe. Ein Beispiel hierfür ist der Nachweis von $\rangle C{=}S$- und $\rangle C{-}SH$-Gruppen durch Beschleunigung der Jodazidreaktion.[5]

[1] *F. Feigl*: loc. cit. S. 362.
[2] *F. Feigl*: loc. cit. S. 381—385.
[3] Vgl. *F. Feigl*: loc. cit. S. 390.
[4] Vgl. *F. Feigl*: loc. cit. S. 415.
[5] Vgl. *F. Feigl*: loc. cit. S. 378.

Es besteht demnach hinsichtlich der analytisch auswertbaren Reaktionsarten bei organischen Verbindungen ein weiter Spielraum und eine diesbezügliche Überprüfung erscheint schon deshalb wünschenswert, weil es ebenso wie in der anorganischen Analyse zweckmäßig ist, sich nicht auf eine einzige Reaktion zu verlassen, sondern nach Tunlichkeit mehrere Nachweise anzustellen, um einen sicheren Befund zu erhalten. Solche mehrfache Überprüfungen sind für die Identifizierung organischer Verbindungen häufig umso nötiger, als deren Nachweis im allgemeinen trotz hinreichender Empfindlichkeit weniger eindeutig ist als der Nachweis anorganischer Verbindungen. Bei letzteren handelt es sich in der Regel um die Erkennung bestimmter Ionen, die sehr schnell zu reagieren vermögen. Bei dem Nachweis bestimmter Atomgruppen in organischen Verbindungen ist aber zu beachten, daß es sich zumeist um molekulare Umsetzungen handelt und daß diese häufig weitgehend durch die Anwesenheit anderer im Molekül enthaltener Atomgruppen beeinflußt werden. Es spielt hier die Möglichkeit einer sterischen Hinderung, besondere Löslichkeitsverhältnisse, sowie die An- und Abwesenheit saurer oder basischer Gruppen eine bedeutende und nicht vorauszusehende Rolle. Der positive oder negative Ausfall von Reaktionen kann aus diesen Gründen häufig nicht ohne weiteres als eindeutiger Nachweis für das Vorliegen bestimmter Gruppen angesehen werden. Auch muß angestrebt werden, bestimmte Nachweise bei Anwesenheit möglichst vieler Begleitstoffe auf ihre Eindeutigkeit zu prüfen. Die organische Analyse erfordert auch bei Verwendung von Tüpfelreaktionen die Kenntnis und Berücksichtigung des jeweils den betreffenden Reaktionen zugrunde liegenden Mechanismus, aber ebenso wie bei der anorganischen Tüpfelanalyse wird sich das Hauptinteresse der Erreichung einer tunlichst weitgehenden Eindeutigkeit sowie befriedigender Erfassungsgrenzen und Grenzkonzentrationen zuwenden, so daß auch solche Reaktionen nicht auszuschließen sind, bei denen die Natur der Reaktionsprodukte noch nicht bekannt ist.

Im nachfolgenden seien einige neue mikrochemische Nachweise organischer Verbindungen bzw. Atomgruppen angeführt, die mit der für die Tüpfelanalyse charakteristischen einfachen Arbeitsweise ausführbar sind.

1. Nachweis von Sulfo- und Sulfinsäuren sowie von Sulfonen.

(Nach Versuchen mit Frl. *A. Lenzer*.)

Beim Verschmelzen von aromatischen und aliphatischen Sulfosäuren mit Ätzalkalien wird bekanntlich die Sulfogruppe unter Bildung von Alkalisulfit gegen die Hydroxylgruppe ausgetauscht; z. B. reagiert Benzolsulfosäure gemäß:

$$C_6H_5SO_3H + 2\,NaOH = C_6H_5OH + Na_2SO_3 + H_2O.$$

Da sich nun sehr kleine Mengen Sulfit (bzw. das durch Ansäuern daraus freigemachte SO_2) durch die induzierte Oxydation von grünem Nickel (II)- zu schwarzem Nickel(III)-Hydroxyd erkennen lassen,[1] so kann auf die Alkalischmelze und die daran anschließende Sulfitreaktion ein Nachweis von Sulfogruppen begründet werden.

In gleicher Weise wie Sulfosäuren liefern auch Sulfinsäuren und Sulfone bei der Alkalischmelze Sulfit. Der Nachweis ist also für das Vorliegen von SO_3H-, SO_2H- bzw. $>SO_2$-Gruppen eindeutig[2], sofern nicht gleichzeitig schwefelhaltige Verbindungen (mit zweiwertigem Schwefel) vorliegen, die bei der Alkalischmelze leicht Alkalisulfid bilden. In diesem Falle erfolgt nicht nur eine merkliche Oxydation von Sulfid zu Sulfit, sondern es entsteht beim Ansäuern der Schmelze Schwefelwasserstoff und durch diesen schwarzes Nickelsulfid. Eine Bildung von Alkalisulfid nach Verschmelzen mit Ätzalkali kann durch einen Vorversuch leicht erkannt werden: es genügt, die Schmelze in Wasser aufzunehmen und dann Nitroprussidlösung zuzusetzen. Eine hierdurch entstehende Violettfärbung deutet auf die Anwesenheit von Sulfid bzw. von zweiwertigem Schwefel in der Probe. In diesem Falle kann zur Erkennung von Sulfogruppen die nachstehend beschriebene Reaktion nicht verwendet werden.

Ausführung: In einem Glühröhrchen, dessen kugelförmige Erweiterung etwa 3 ccm faßt, wird eine ganz kleine Menge der zu prüfenden festen Substanz (gegebenenfalls der im Glühröhrchen verbleibende Rückstand nach Abdampfen eines Tropfens) mit einem Körnchen festem Natriumhydroxyd über kleiner Flamme so lange erhitzt, bis gerade Schmelzung erfolgt. Dann läßt man abkühlen, löst die Schmelze in zwei Tropfen Wasser, fügt 1 bis 2 Tropfen konz. Salzsäure hinzu (Prüfung auf saure Reaktion durch Einwerfen eines Streifchens Lakmuspapier) und spült die Wände des Glühröhrchens mit Wasser ab. Nachdem der Rand des Röhrchens sorgfältig abgewischt ist, legt man auf denselben ein mit Nickelhydroxydpaste bestrichenes Filterpapierscheibchen und taucht zur schnelleren Verflüchtigung der schwefligen Säure das untere Ende des Glühröhrchens auf einige Minuten in ein Schälchen mit heißem Wasser. Die Bildung von Sulfit ist durch ein Schwarz- oder Grauwerden des grünen Nickelhydroxyds kenntlich. Bei sehr kleinen Sulfitmengen empfiehlt es sich, das Nickelhydroxyd mit einer essigsauren Benzidinlösung anzutüpfeln, wonach bei Anwesenheit von Spuren $Ni(OH)_3$ eine Blaufärbung entsteht.

---

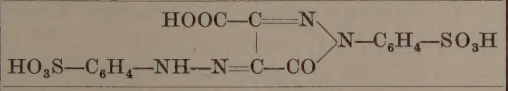
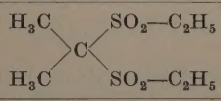
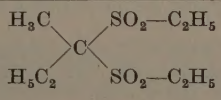
[1] *F. Feigl* und *E. Fränkel*: Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 545 (1932).

[2] Betreffs der Sulfinsäuren sei bemerkt, daß sie sowie die Alkalisalze zu Sulfonsäure bzw. Sulfonat autoxydabel sind und daher niemals rein vorliegen. Eine spezifische, allerdings nicht sehr empfindliche Reaktion auf Sulfinat ist die Fällung als rotbraunes Fe(III)-Salz aus mineralsaurer Lösung.

Reagenzien: 1. Natriumhydroxyd (fest).
2. Konz. Salzsäure.
3. Alkalifrei gewaschenes Nickelhydroxyd, hergestellt durch Fällung von $NiCl_2$ mit NaOH.
4. Benzidin: 0,05 g Benzidinbase oder -Chlorhydrat in 10 ccm 2 n-Essigsäure gelöst, mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt und filtriert.

Die nach der vorstehend beschriebenen Methode beim Nachweis von Sulfo- und Sulfinsäuren, sowie Sulfonen erhaltenen Erfassungsgrenzen sind aus nachstehender Tabelle I zu entnehmen.

Tabelle I.

Name	Formel	Erfassungsgrenze
p-Benzoldisulfosaures K	$C_6H_4(SO_3H)SO_3K$ (1, 4)	5 γ
β-Naphthalindisulfosaures Na	$C_{10}H_6(SO_3H)SO_3K$ (2, 7)	3 γ
Oxychinolindisulfosaures Na	$C_9H_4N(OH)(SO_3H)SO_3Na$ (8, 7, 5)	20 γ
Sulfanilsäure	$C_6H_4(NH_2)SO_3H$ (1, 4)	12 γ
o-Benzaldehydsulfosäure	$C_6H_4(CHO)SO_3H$ (1, 2)	12 γ
Tartrazin		12 γ
Methionsaures K	$CH_2(SO_3K)_2$	6 γ
Camphersulfosäure	$C_{10}H_{15}(O)SO_3H$	5 γ
Benzolsulfinsäure	$C_6H_5SO_2H$	6 γ
α-Naphthalinsulfinsäure	$C_{10}H_7SO_2H$	12 γ
Sulfonal		6 γ
Trional		10 γ

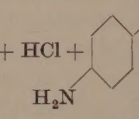
Die Erkennung von Sulfogruppen in organischen Verbindungen durch Verschmelzen derselben mit Ätzalkali und Nachweis des hierbei gebildeten Sulfits ermöglicht auch die Feststellung, ob z. B. Baumwollgewebe mit Sulfogruppen enthaltenden Farbstoffen gefärbt sind. Proben von Schafwolle oder Seide können in der gleichen Weise nicht geprüft werden, weil die schwefelhaltigen Bestandteile der tierischen Faser beim Verschmelzen mit Ätzalkali Alkalisulfid entstehen lassen, das den Nachweis von Sulfogruppen beeinträchtigt. Zur Prüfung von gefärbter Baumwolle genügt es, ein etwa 2×10 mm großes Stück oder mehrere Fäden des zu untersuchenden Materials zusammenzurollen, in ein Glühröhrchen zu bringen und nach Zugabe eines Körnchens Natriumhydroxyd nach der oben angeführten Vorschrift zu prüfen. Auf diese Weise konnte eine Anfärbung der Baumwolle durch Benzoechtorange, Sulfocyanin, Alkaliblau und Benzoazurin erkannt werden.

2. Nachweis von Hydroxylamin und Oximgruppen.

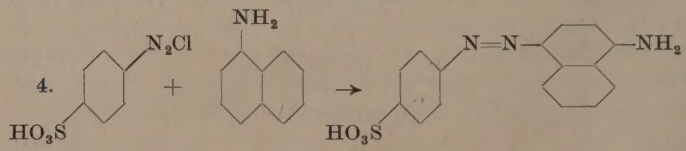
(Nach Versuchen mit *V. Demant.*)

Hydroxylamin läßt sich, wie zuerst *F. Raschig*[1] gefunden hat, durch Jod in essigsaurer Lösung schnell und quantitativ zu salpetriger Säure oxydieren. Führt man diese Oxydation nach *J. Blom*[2] oder nach *G. Endres*[3] in Anwesenheit von Sulfanilsäure durch, so wird diese diazotiert und man kann nach Entfernung des überschüssigen Jods und Zugabe von α-Naphthylaminen als Kupplungsprodukt den roten Azofarbstoff erhalten, welcher der bekannten empfindlichen *Grieß*schen Reaktion auf Nitrit zugrunde liegt. Es handelt sich demnach bei dem Nachweis von Hydroxylamin um die Aufeinanderfolge nachstehender Umsetzungen:

1. $NH_2OH + H_2O + J_2 \rightarrow HNO_2 + 4HJ$

2. $HNO_2 + HCl +$  $+ 2\,H_2O$

3. $J_2 + Na_2S_2O_3 \rightarrow 2\,NaJ + Na_2S_4O_6$

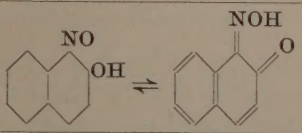
4. 

Der Nachweis von Hydroxylamin durch Überführung in salpetrige Säure und Synthese eines Azofarbstoffes ist auch bei Anwesenheit großer

[1] Schwefel- und Stickstoffstudien, Leipzig. 1924. S. 183.
[2] Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 121 (1926).
[3] Liebigs Ann. **518**, 109 (1935).

Mengen von Hydrazin eindeutig, wenn zur Oxydation ein hinreichender Überschuß von Jod angewendet wird. Bei Anwesenheit von Nitrit ist das Verfahren natürlich unbrauchbar.

Tabelle II.

Name	Formel	Erfassungsgrenze
Acetonoxim	$H_3C—C(NOH)—CH_3$	0,08 γ
Diacetyldioxim	$H_3C—C(NOH)—C(NOH)—CH_3$	0,03 γ
Isonitrosoacetophenon	$C_6H_5—CO—CH(NOH)$	7 γ
Cyklohexandiondioxim	$C_6H_8(NOH)_2$ (1, 2)	0,1 γ
Campherchinonoxim	$C_8H_{15}·CO·C(NOH)$	0,5 γ
Benzildioxim	$C_6H_5—C(NOH)—C(NOH)—C_6H_5$	0,05 γ
Oxim des Oxobenzalbutans	$C_6H_5—CH=C(CH_3)—C(NOH)—CH_3$	0,2 γ
Desoxybenzoinoxim	$C_6H_5—C(NOH)—CH_2—C_6H_5$	0,4 γ
Benzoinoxim	$C_6H_5—C(NOH)—CH(OH)—C_6H_5$	0,1 γ
Benzylbenzoinoxim	$C_6H_5—C(NOH)—C(OH)(CH_2C_6H_5)—C_6H_5$	0,6 γ
Isonitrosomethyläthylketon	$H_3C—CO—C(NOH)—CH_3$	8 γ
α-Nitroso-β-Naphthol		0,5 γ
Methyläther des Salicylaldoxims	$C_6H_4(OH)CH(NOCH_3)$	6 γ
Benzhydroxamsäure	$C_6H_5—C(NOH)OH$	0,2 γ
Benzolsulfhydroxamsäure	$C_6H_5—SO_2(NHOH)$	0,9 γ

Ausführung: Ein Tropfen der Probelösung wird auf der Tüpfelplatte oder in einem Mikrotiegel nacheinander mit einer Messerspitze Natrium-

acetat, 1 bis 2 Tropfen Sulfanilsäure und 1 Tropfen einer Lösung von Jod in Eisessig versetzt und 2 bis 3 Minuten stehen gelassen. Hierauf entfernt man das überschüssige Jod mit Natriumthiosulfat und fügt 1 Tropfen α-Naphthylaminlösung hinzu: Je nach dem Hydroxylamingehalt tritt dann eine Tiefrot- bis Rosafärbung auf.

Erfassungsgrenze: 0,01 γ Hydroxylamin.

Grenzkonzentration: 1 : 5000000.

Reagenzien: 1. 10 g Sulfanilsäure in 750 ccm Wasser und 250 ccm Eisessig.

2. 3 g α-Naphthylamin in 700 ccm Wasser und 300 ccm Eisessig.

3. $^1/_{10}$ n-Jodlösung in Eisessig (1,3 g Jod in 100 ccm Eisessig).

4. $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung.

Der vorstehend beschriebene Nachweis von Hydroxylamin läßt sich auch zur Erkennung von Aldoximen und Ketoximen verwenden. Erforderlich ist dann lediglich Erwärmung des Oxims mit Salzsäure zur Abspaltung des Hydroxylamins unter Rückbildung von Aldehyd bzw. Keton. Diese Abspaltung kann in dem Mikrotiegel erfolgen, in dem anschließend der Hydroxylaminnachweis durchgeführt wird. Man versetzt die zu prüfende feste Substanz (Lösungen sind einzudampfen) mit 3 Tropfen konz. Salzsäure, erwärmt, bis etwa vier Fünftel des Volumens abgedampft sind, läßt erkalten, stumpft mit festem Na-Acetat die freie Mineralsäure ab und führt dann die zum Nachweis von Hydroxylamin erforderlichen Maßnahmen durch.

Die beim Nachweis verschiedener Oxime erreichbaren Erfassungsgrenzen sind aus Tabelle II zu entnehmen (s. S. 135).

3. Nachweis von Arylhydrazinen sowie von Arylhydrazonen und Osazonen.

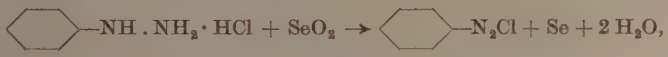
(Nach Versuchen mit *V. Demant.*)

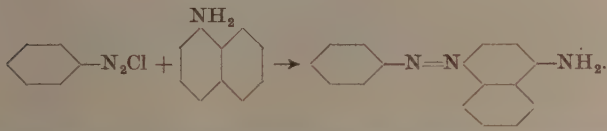
Für den Nachweis von Hydrazinen mit der allgemeinen Atomgruppe $>N—NH_2$ ist von *F. Feigl* und Mitarbeitern die direkte Umsetzung mit Natriumpentacyanoaminoferroat sowie mit gewissen Azofarbstoffen, die freie Aldehydgruppen enthalten, empfohlen worden.[1] Im ersten Falle entstehen rote bis violette Färbungen, im zweiten Falle eine Umfärbung von gelb nach rot, rotviolett oder braun. Bei diesen Farbreaktionen verhalten sich Arylhydrazine und Acylhydrazine gleichartig. Eine Differenzierung, die nur Arylhydrazine, also die Atomgruppe $Ar\text{-}NH\text{-}NH_2$ erkennen läßt, ist auf Grund der Befunde von *J. J. Postowsky* und Mitarbeitern[2] möglich, wonach Arylhydrazine durch selenige Säure zu Di-

[1] *F. Feigl*: loc. cit. S. 398.

[2] Ber. Dtsch. chem. Ges. **69**, 1913 (1936).

azoniumsalzen oxydiert werden, die sich mit aromatischen Aminen (am besten bewährt sich α-Naphthylamin) zu intensiv roten bis rotvioletten Azofarbstoffen kuppeln lassen. Man kann diese Oxydation und Kupplung in Form einer Tüpfelreaktion leicht durchführen. Für den Nachweis von Phenylhydrazin (Analoges gilt auch für andere Arylhydrazine) sind folgende Umsetzungen maßgeblich:

1. 

2. 

Der Nachweis von Arylhydrazinen durch Oxydation mit seleniger Säure zu Diazoniumsalz und Kuppeln mit α-Naphthylamin zu Azofarbstoffen gestattet auch die Erkennung von Arylhydrazonen und Osazonen, da diese Verbindungen beim Erwärmen mit konz. Salzsäure Arylhydrazin als Chlorhydrat abspalten.

Beim Nachweis von Arylhydrazin ist zu beachten, daß auch zahlreiche andere organische Verbindungen durch selenige Säure unter Abscheidung von Selen oxydiert werden können. Soferne eine starke Selenabscheidung die Erkennung einer Farbstoffbildung nach Zusatz von α-Naphthylamin beeinträchtigt, empfiehlt es sich, zunächst das Selen zu entfernen (filtrieren oder zentrifugieren) und die Kupplung im farblosen Filtrat durchzuführen.

Beachtenswert ist das Verhalten von asymmetrischen Diarylhydrazinen. Diese werden schon in kleinen Mengen durch Oxydationsmittel, also auch schon durch selenige Säure allein in Farbstoffe übergeführt.[1] Es ist aber nicht statthaft, eine Färbung auf Zusatz von seleniger Säure als charakteristisch für asymmetrische Diarylhydrazine anzusehen, da auch andere Verbindungen mit seleniger Säure farbige Oxydationsprodukte liefern können. Beispielsweise haben *R. Berg* und *M. Teitelbaum*[2] die Bildung von Pyrrolblau aus Pyrrol und seleniger Säure zum Nachweis von Selen verwendet. Falls demnach auf Zusatz von seleniger Säure zur sauren Probelösung nicht nur Selen ausfällt, sondern bereits eine Färbung entsteht, ist der nachstehend beschriebene Nachweis auf Arylhydrazin nicht anwendbar.

Ausführung: In einem Mikrotiegel oder auf einer Tüpfelplatte wird 1 Tropfen der zu untersuchenden Lösung mit 1 Tropfen verdünnter Salz-

[1] Nach unseren Versuchen kann man z. B. asymmetrisches Diphenylhydrazin als sehr empfindliches Reagens auf Selen verwenden, worüber zu einem späteren Zeitpunkt berichtet werden soll.

[2] Mikrochem., *Emich*-Festschr. 23 (1930).

säure versetzt und ein Körnchen seleniger Säure hinzugefügt (bei größeren Mengen von Arylhydrazin wird zur Abscheidung von rotem Selen 1 bis 2 Minuten stehen gelassen). Hierauf bringt man in das Reaktionsgemisch einen Tropfen einer essigsauren Lösung von α-Naphthylamin und einige Kristalle Na-Acetat. Bei Gegenwart von primärem Arylhydrazin entstehen rote bis violette Farbstoffe, die durch nachträgliches Hinzufügen eines Tropfens Salzsäure besonders intensiv werden.

Tabelle III.

Name	Formel	Farbe	Erfassungsgrenze
Phenylhydrazin	$C_6H_5—NH \cdot NH_2$	rotviolett	0,04 γ
m- und p-Nitrophenylhydrazin	$C_6H_4(NO_2)—NH \cdot NH_2$	rotviolett	0,06 γ
p-Bromphenylhydrazin	$C_6H_4Br—NH \cdot NH_2$	violett	0,08 γ
Tribromphenylhydrazin	$C_6H_2Br_3—NH \cdot NH_2$	rot	1 γ bei Erwärmen 10 γ ohne Erwärmen
Naphthylhydrazin	$C_{10}H_7—NH \cdot NH_2$	violett	0,03 γ
Lävulinsäurephenylhydrazon	$HOOC—(CH_2)_2—C(CH_3)=N \cdot NHC_6H_5$	rotviolett	0,1 γ
Propylaldehydphenylhydrazon	$H_3C \cdot CH_2 \cdot CH=N \cdot NHC_6H_5$	rotviolett	0,09 γ
Glykuronsäurephenylhydrazon	$HOOC—(CHOH)_4—CH=N \cdot NHC_6H_5$	rotviolett	0,7 γ
Cinnamoylameisensäurephenylhydrazon	$C_6H_5—CH=CH—C(COOH)=N \cdot NHC_6H_5$	rotviolett	2 γ
α-Pyridinbenzoylphenylhydrazon	$C_5H_4N—C(C_6H_5)=N \cdot NHC_6H_5$	rotviolett	0,1 γ
Glykosazon	$H_2C(OH)—(CHOH)_4—C(HC=N \cdot NHC_6H_5)=N \cdot NHC_6H_5$	rotviolett	0,4 γ
Dioxyweinsäureosazon	$HOOC—C(HOOC—C=N \cdot NHC_6H_5)=N \cdot NHC_6H_5$	rotviolett	0,7 γ

Liegen Arylhydrazine oder Osazone vor, so wird im Mikrotiegel vor der Zugabe von seleniger Säure ein Tropfen der zu untersuchenden Lösung oder ein Kriställchen der zu prüfenden Substanz mit einigen Tropfen konz. Salzsäure nahezu zur Trockene abgedampft und dadurch das Arylhydrazin abgespalten.

Reagenzien: 1. Verdünnte Salzsäure.
2. Selenige Säure, fest.
3. Natriumacetat.
4. α-Naphthylaminlösung: 3 g α-Naphthylamin werden in 700 ccm Wasser und 300 ccm Eisessig unter Kochen gelöst, erkalten gelassen, von eventuell entstandenen dunkelfärbigen Rückständen abfiltriert und im Dunkeln aufbewahrt.

Die bei verschiedenen Arylhydrazinen, Hydrazonen und Osazonen erreichbaren Erfassungsgrenzen sind aus Tabelle III zu entnehmen.

4. Nachweis von Glycerin.

(Nach Versuchen mit *O. Frehden*.)

Bekanntlich wird Glycerin beim Erhitzen mit wasserentziehenden Mitteln, z. B. mit Kaliumbisulfat gemäß:

$$CH_2OH \,.\, CHOH \,.\, CH_2OH \rightarrow CH_2 : CH \,.\, CHO + 2\,H_2O$$

in den ungesättigten Aldehyd Acrolein übergeführt.[1] Nach *L. Lewin*[2] bildet Acrolein mit einer wäßrigen, wenig Piperidin enthaltenden Lösung von Nitroprussidnatrium eine Blaufärbung, die auf Zusatz von Lauge violett-rosa wird. Der Mechanismus dieser Farbreaktion ist unbekannt; es ist uns bisher nicht gelungen, eine formelreine Verbindung aus dem Gemisch der für die Farbreaktion erforderlichen Komponenten zu isolieren, obwohl sich sowohl Acrolein durch andere Aldehyde als auch Piperidin durch sekundär aliphatische Amine ersetzen läßt (vgl. S. 138).

Das bei der Wasserabspaltung aus Gycerin entstehende Acrolein läßt sich sowohl durch die *Lewin*sche Reaktion nachweisen, als auch durch Einwirkung auf Dianisidin, wobei unter Wasseraustritt eine farbige *Schiff*sche Base entsteht. Bemerkt sei, daß auch Glyceride sich so wie Glycerin verhalten, da sie beim Erhitzen mit Kaliumhydrosulfat Acrolein abspalten. Da Glycerin in Form von Glycerinester verschiedener organischer Säuren ein Bestandteil sämtlicher tierischen und pflanzlichen Fette ist, kann beispielsweise Bienenwachs oder Lanolin (adeps lanae anhydr.) auf eine bei Feinprodukten unzulässige Beimengung von Glycerinestern tierischer oder pflanzlicher Herkunft überprüft werden. Gut anwendbar

[1] *C. A. Kohn*, vgl. *W. Fresenius*: Ztschr. analyt. Chem. **30**, 619 (1891).
[2] *L. Lewin*: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 3388 (1899).

ist die Glycerinreaktion auch zum Nachweis von Fetten in wenig durchsichtigen oder dunklen Produkten. Die schnelle Erkennung von freiem Glycerin ist oft auch bei der Prüfung von kosmetischen Präparaten nützlich, ferner bei der Prüfung von Likören oder Weinen, die häufig Glycerin als unerlaubtes Süßmittel enthalten.

Ausführung: Eine kleine Menge der zu prüfenden festen Substanz oder ein Tropfen der Lösung wird in ein etwa 1 ccm fassendes Glührörchen gebracht und mit fein gepulvertem Kaliumbisulfat gemischt. Auf das offene Ende des Glührörchens wird ein Scheibchen mit der Reagenslösung befeuchtetes Filtrierpapier gelegt und die Glaskappe aufgesetzt. Das bei längerem Erhitzen entweichende Acrolein färbt das Tüpfelpapier in der Glaskappe tief enzianblau. Bei Betupfen des Papiers mit verdünnter Natronlauge wird die blaue Stelle pfirsichblütenfarben.

Verwendet man statt des Piperidin-Nitroprussidnatrium-Gemisches eine Lösung von o-Dianisidin in Eisessig, so entsteht auf dem Papier je nach der Acroleinmenge ein braunroter bis gelber Fleck.

Erfassungsgrenze: 5 γ Glycerin.

Grenzkonzentration: 1 : 10000.

Reagenzien: 1. Frisch bereitete Mischung von je 1 Tropfen 1%ige Nitroprussidnatrium- und Piperidin-Lösung, bzw. gesättigte Lösung von o-Dianisidin in Eisessig.
2. Kaliumbisulfat.
3. 2 n-Natronlauge.

5. Nachweis von aliphatischen sekundären Aminen.

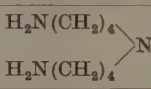
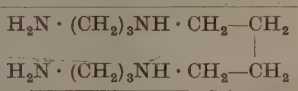
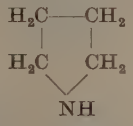
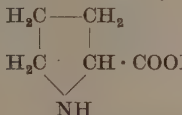
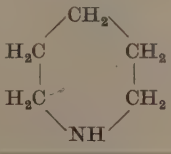
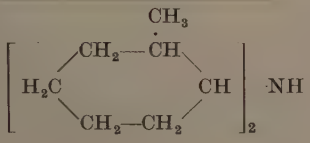
(Nach Versuchen mit *V. Anger*.)

Bei Versuchen, den Mechanismus der für den Glycerinnachweis verwendeten Farbreaktionen zwischen Acrolein, Nitroprussidnatrium und Piperidin aufzuklären, wurde gefunden, daß sich sowohl Acrolein durch einige andere aliphatische Aldehyde (Acet-, Croton- Propionaldehyd) als auch Piperidin durch andere aliphatische sekundäre Amine ersetzen lassen. Da primäre und tertiäre aliphatische Amine mit einem Nitroprussidnatrium-Aldehyd-Gemisch unter gleichen Bedingungen nicht reagieren, läßt sich dieses unterschiedliche Verhalten zu einem Nachweis von sekundären aliphatischen Aminen verwerten. Für die praktische Anwendung hat sich ein Gemisch von Nitroprussidnatrium und Acetaldehyd und Ausführung des Nachweises in schwach sodaalkalischer Lösung als zweckmäßig erwiesen. Aus den Empfindlichkeitsdaten (vgl. Tab. IV) geht hervor, daß die Reaktionsfähigkeit der NH-Gruppe durch andere im Molekül des sekundären Amins enthaltene Atomgruppen beeinflußt wird.

Ausführung: Ein Tropfen der Probelösung (neutral, schwach alkalisch oder sauer) wird mit einem Tropfen der Reagenslösung in der Vertiefung

einer Tüpfelplatte oder in einem Mikrotiegel vereinigt und ein Tropfen 2%ige Sodalösung zugesetzt. Enthielt die Lösung überschüssige freie Säure, so ist auf alkalische Reaktion zu prüfen. Bei Anwesenheit von sekundären aliphatischen Aminen tritt eine blaue bis violette Färbung auf. Bei kleinen Mengen empfiehlt sich die Anstellung einer Blindprobe.

Tabelle IV.

Name	Formel	Farbe	Erfassungsgrenze	Grenzkonzentration
Diäthylamin	$(C_2H_5)_2NH$	blauviolett	4 γ	1:12500
Diäthanolamin	$(C_2H_4OH)_2NH$	rein blau	100 γ	1:500
Diisoamylamin	$[(CH_3)_2CHCH_2CH_2]_2NH$	blauviolett	2 γ	1:25000
Adrenalon	$(HO)_2C_6H_3—COCH_2NH \cdot CH_3$	blau	10 γ	1:5000
Spermidin		violett	70 γ	1:700
Spermin		violett	80 γ	1:600
Pyrrolidin		rein blau	0,5 γ	1:100000
l-Prolin		rein blau	1 γ	1:50000
Piperidin		blauviolett	5 γ	1:10000
2 2′-Dimethyldicyclohexylamin		blau	100 γ	1:500

Reagenzien: 1. 1%ige Lösung von Nitroprussidnatrium, der ein Zehntel des Volumens Acetaldehyd zugesetzt wird. Die Lösung ist frisch zu bereiten.

2. 2%ige Natriumcarbonatlösung.

Die mit der vorstehend beschriebenen Reaktion erreichbaren Erfassungsgrenzen und Grenzkonzentrationen sind aus Tabelle IV zu entnehmen (s. S. 141).

Bezüglich einer praktischen Anwendung des vorstehend beschriebenen Nachweises sei bemerkt, daß wir mit dessen Hilfe feststellen konnten, daß käufliches Triäthanolamin $N(CH_2 \cdot CH_2OH)_3$ merkliche Mengen von Diäthanolamin $NH(CH_2 \cdot CH_2OH)_2$ enthält. Desgleichen kann man auch im technischen Mono- und Trimethylamin einen Gehalt von Dimethylamin feststellen. Zur Beurteilung des Grenzverhältnisses für Nachweise von sekundären Aminen haben wir Lösungen von Piperidin in Pyridin angesetzt und konnten in einem Tropfen einer 0,1%igen Lösung einen Piperidingehalt (20 γ) einwandfrei nachweisen.

In dieser Zeitschrift haben *R. Wasicky* und *O. Frehden*[1] auf die Anwendbarkeit von Tüpfelreaktionen bei der Prüfung von Heilmitteln hingewiesen. Die hier beschriebene Nachweisreaktion für sekundäre Amine liefert hierfür eine neuerliche Bestätigung, indem beispielsweise Eucain B oder Coniin gemäß der in diesen Verbindungen enthaltenen sekundären Amingruppe die für sekundäre Amine charakteristische Reaktion liefern. Eucain A oder Conicein, die den vorstehend angeführten Verbindungen ähnlich, aber tertiäre Amine sind, geben keine Reaktion.

Zusammenfassung.

Nach einer Anführung der verschiedenen Reaktionsarten, die für den mikrochemischen Nachweis organischer Verbindungen verwertbar sind, werden neue Tüpfelreaktionen zur Erkennung nachfolgender Atomgruppen bzw. Verbindungen und die bei der Überprüfung erhaltenen Erfassungsgrenzen angeführt.

1. *Sulfo-, Sulfinsäuren oder Sulfone*: Schmelzen mit Ätzkali und Identifizierung des dabei gebildeten Alkalisulfits.

2. *Hydroxylamin und Oxime*: Oxydation mit Jod zu salpetriger Säure und Nachweis derselben nach *P. Grieß*.

3. *Arylhydrazine, Hydrazone und Osazone*: Oxydation mit seleniger Säure zum Diazoniumsalz und Kuppeln mit α-Naphthylamin.

4. *Glycerin und Glyceride*: Überführung in Acrolein und Nachweis desselben mit Nitroprussidnatrium und Piperidin oder mit o-Dianisidin.

5. *Aliphatische sekundäre Amine*: Farbreaktion mit Nitroprussidnatrium und Acetaldehyd.

[1] Mikrochim. Acta **1**, 55 (1937).

Summary.

Various kinds of reactions which might be of use for the microchemical detection of organic compounds, are quoted. New spot tests for the detections of the following atomic groups and compounds, respectively, are described.

1. *Sulfo- and Sulfinic Acid, or Sulfones*: The alkali sulfite formed by fusing the sample with caustic potash, is identified.

2. *Hydroxylamine and Oximes*: They are oxidized, by means of iodine, to nitrous acid which is detected with the aid of *P. Griess's* reagent.

3. *Arylhydrazine, Hydrazone, and Osazone*: They are oxidized, by means of selenious acid, to a diazonium salt which, in turn, is coupled with α-naphthylamine.

4. *Glycerol and Glycerides*: They are converted into acroleïn. This is detected with sodium nitroprusside and piperidine, or with o-dianisidine.

5. *Aliphatic Secondary Amines*: They give a colour reaction with sodium nitroprusside and acetaldehyde.

Résumé.

Après avoir cité les différentes sortes de réactions utilisables pour la recherche microchimique de combinaisons organiques, on présente de nouvelles réactions de touche pour reconnaître les groupes d'atomes et combinaisons énumerés ci-dessous. Aussi, les limites de sensibilité obtenues au cours de la vérification de ces réactions, sont données.

1° *Sulfo-acide, acide sulfinique ou sulfones*: Fusion avec de la potasse caustique et identification du sulfite alcalin formé.

2° *Hydroxylamine et oximes*: Oxydation, avec du iode, à l'acide azoteux qui est décelé d'après *P. Griess*.

3° *Arylhydrazine, hydrazone et osazone*: Oxydation, avec de l'acide sélénieux, au sel diazonique qui est accouplé, ensuite, à l'α-naphthylamine.

4° *Glycérine et glycérides*: Transformation en acroléïne qui est décelée au moyen du nitroprussiate de sodium et de la piperidine ou avec de l'o-dianisidine.

5° *Amines aliphatiques secondaires*: Réaction colorée avec du nitroprussiate de sodium et de l'acétaldéhyde.

Aus dem Chemischen Laboratorium der Margosheswerke, Stanisławów.

Nachweis von Oxalsäure in Leder.

Von

K. Klanfer und A. Luft.

(Eingegangen am 4. Oktober 1936.)

Bei der technischen Lederuntersuchung hat vielfach der Nachweis geringer Stoffmengen wesentliche Bedeutung. Es kann sich dabei einerseits darum handeln, daß der nachzuweisende Stoff wohl in mehr oder weniger großer Menge in dem zu prüfenden Leder vorliegt, wodurch zwar auch makrochemische Nachweise möglich wären, trotzdem aber mikrochemische Methoden von Vorteil sind, weil nur sie es gestatten, etwa an Fertigprodukten, ohne Beschädigung des Gegenstandes die Untersuchung mit kleinsten Materialmengen vorzunehmen; über einige diesbezügliche Beispiele der Anwendung von Tüpfelreaktionen ist zu einem früheren Zeitpunkt berichtet worden.[1] Anderseits ergibt sich aber manchmal die zwingende Notwendigkeit der Anwendung mikrochemischer Methoden, wenn der nachzuweisende Stoff nur in sehr geringen Mengen in dem zu prüfendem Material enthalten ist. Ein solcher Fall liegt vor beim Nachweis von Oxalsäure in Leder.

Oxalsäure wird bei der Bleiche vegetabilisch gegerbter Leder sehr häufig verwendet. Für den Nachweis von Oxalsäure im Leder, der mitunter von sehr großem Interesse ist, war aber bisher kein einfach durchführbares und gänzlich einwandfreies Verfahren beschrieben worden. Verwendet man zum Nachweis von Oxalsäure wäßrige Auszüge von Leder, so sind darin stets Gerbstoffe enthalten, die erst entfernt werden müssen, ehe man die bekannte Calciumoxalatfällung vornehmen kann, ganz abgesehen davon, daß auch die fast stets im Leder enthaltenen Sulfate vorerst entfernt werden müssen, ehe man die Oxalatfällung vornimmt; auch bei Anwesenheit von Chrom (komplexe Chromoxalate) versagt diese Reaktion. Der Nachweis durch mikrochemische Kristallfällung von Calciumoxalat aus Lederauszügen begegnet gleichfalls den angeführten Schwierigkeiten. Es wurde nun gefunden, daß der neuerdings von *F. Feigl* und *O. Frehden*[2]

---

[1] *K. Klanfer*: Mikrochem. **9**, 34 (1931); Collegium **1931**, 217; **1931**, 634.
[2] Mikrochem. **18**, 272 (1935).

beschriebene spezifische Oxalsäurenachweis durch Bildung von Anilinblau beim Verschmelzen von Oxalsäure mit Diphenylamin sich sehr gut für die Lederprüfung verwenden läßt. Da dieser Nachweis die Erfassung von 5 γ Oxalsäure gestattet, ist es möglich, ohne gesonderte Herstellung eines wäßrigen Auszuges direkt an Lederstückchen nach der nachstehend beschriebenen Ausführungsweise einen Gehalt von Oxalsäure zu erkennen.

Ausführung: Auf das zu prüfende Lederstück wird eine kleine Menge von Diphenylamin (zirka 0,02 g) aufgebracht und mit einem dicken Glasstab angepreßt. Mit einem Brenner wird von oben mit *ganz kleiner Flamme* zum Schmelzen gebracht und zirka 1 Minute vorsichtig im Schmelzen erhalten. Dann werden 2 bis 3 Tropfen Alkohol aufgeträufelt. Das Lederstück wird nun an einem möglichst hellen Ort liegen gelassen. Das Auftreten einer Blaufärbung beweist das Vorhandensein von Oxalsäure. Während beim Nachweis durch Verschmelzen von Oxalsäure mit Diphenylamin im Tiegel die Blaufärbung sofort nach Zugabe von Alkohol eintritt, erscheint die Blaufärbung beim Nachweis auf Leder *erst nach einiger Zeit*. Bei größeren Oxalsäuremengen tritt die Blaufärbung nach zirka 1 bis 2 Stunden auf, bei ganz kleinen Oxalsäuremengen erst nach etwa 10 Stunden. Das Erscheinen der Blaufärbung wird durch Licht beschleunigt; im Dunkeln aufbewahrte Proben bleiben auch bei tagelangem Liegen unverändert. Die beschriebene Reaktion ist auch ein interessantes Beispiel dafür, wie das Reaktionsbild des Nachweises durch das kolloide Medium (Leder) verändert wird.

Der vorstehend beschriebene Nachweis von Oxalsäure im Leder ist nicht nur außerordentlich einfach und materialsparend, sondern die Intensität der Reaktion ermöglicht auch eine beiläufige Beurteilung, ob es sich um Spuren oder merkliche Mengen von Oxalsäure handelt.

Zusammenfassung.

Der von *Feigl* und *Frehden* beschriebene Nachweis von Oxalsäure durch Bildung von Anilinblau kann unmittelbar auf unvorbehandelten, ganz kleinen Lederproben ausgeführt werden und gestattet eine Schätzung des Oxalsäuregehaltes.

Summary.

The detection of oxalic acid by the formation of aniline blue, as described by *Feigl* and *Frehden*, can be performed on minute samples of leather which have not been treated previously. Thus, the oxalic acid content may be estimated.

Résumé.

Feigl et *Frehden* ont décrit une réaction, permettant de déceler l'acide oxalique par formation de bleu lumière. Cette réaction peut être exécutée sur de tout petits échantillons de cuir, n'ayant subit aucun traitement préalable; par son intensité elle permet une évaluation approximative de la teneur en acide oxalique.

Aus dem Chemischen Laboratorium der Glaswerke Schott u. Gen., Jena.

Qualitative Analysen und kolorimetrische Schätzungen mit Hilfe der Jenaer Glastüpfelplatte.

Von

H. Schäfer.

(Eingegangen am 10. Oktober 1936.)

Die Tüpfelanalyse hat in den letzten Jahren, besonders dank der zahlreichen Untersuchungen von *F. Feigl* und Mitarbeitern vor allem für mikrochemische Arbeiten, immer mehr an Bedeutung gewonnen. Die neue Jenaer Glastüpfelplatte wird hierfür eine willkommene Hilfe sein.

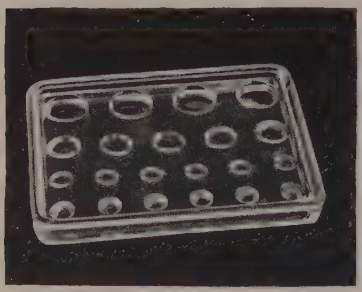


Abb. 1.

Die vorliegende Arbeit soll Aufschluß geben über ihre vielseitige Verwendbarkeit für qualitative und halbquantitative Untersuchungen. — Diese Tüpfelplatte wurde schon früher beschrieben.[1] Trotzdem soll hier zunächst eine Schilderung ihrer Vorzüge vorausgeschickt werden.[2]

Die Durchsichtigkeit der aus einem praktisch farblosen, chemisch beständigen Geräteglas hergestellten Tüpfelplatte bietet den Vorteil, daß man bei Verwendung eines geeignet gefärbten Untergrundes mit Niederschlägen und Lösungen beliebiger Farbe arbeiten und die Sichtbarkeit schwacher chemischer Reaktionen wesentlich verbessern kann. An zwei Seiten der Platte sind Füße angebracht, die ein leichtes Auswechseln der jeweils als Untergrund dienenden Papiere gestatten und zugleich ein

[1] *P. H. Prausnitz* und *H. Schäfer*: Österr. Chemiker-Ztg. **39**, Nr. 14, 114 (1936); Sonderdruck: Schott 5562.

[2] Die Glastüpfelplatte wird nach meinen Angaben vom Jenaer Glaswerk Schott u. Gen. hergestellt.

Verkratzen der Bodenfläche verhindern. Die in vier Reihen angeordneten Tüpfellöcher haben verschiedene Größe und Tiefe[1] und ermöglichen so das Arbeiten mit verschieden großen Substanzmengen. Die Platte ist von einem erhöhten Rand umgeben, der ein Überlaufen von Flüssigkeit auf den Arbeitstisch verhindert und eine einfache Reinigung mit wenig Reinigungsmittel (wie Bichromat-Schwefelsäure, Alkohol, Äther usw.) durch Aufgießen dieser Flüssigkeiten möglich macht.

A. Erfassungsgrenzen einiger qualitativer Reaktionen auf der Glastüpfelplatte.

Bei Tupfreaktionen spielt die Art der Beleuchtung eine wesentliche Rolle; es sei deshalb erwähnt, daß sämtliche hier beschriebenen Untersuchungen bei normalem Tageslicht vorgenommen wurden.[2] Als Untergrund diente eine große Anzahl von Papieren verschiedenster Färbung. Mit jeder dieser Unterlagen wurde die Grenzkonzentration der betreffenden Reaktion festgestellt. In allen untersuchten Fällen bewährte sich entweder die weiße oder die schwarze Unterlage besonders gut. Mit diesen beiden Unterlagen wird man im allgemeinen auskommen. Manchmal dürfte aber auch ein andersfarbiger Untergrund vorteilhaft sein. Ein weiteres Interesse ist für solche Unterlagen vorhanden, die sowohl hellfarbige als auch dunklere Reaktionsprodukte erkennen lassen und dadurch, allerdings meist auf Kosten der Empfindlichkeit, die Anwendung mehrerer Papiere überflüssig machen. Für solche Zwecke kommen naturgemäß Unterlagen mit mittleren Farbtönen (also braun oder grau) in Frage; besonders bewährt hat sich auch ein silberfarbiger Untergrund. Im folgenden werden die Grenzkonzentrationen für einige chemische Reaktionen mit weißem, silberfarbigem, braunem und schwarzem Untergrund angegeben. Als weißer Untergrund diente mattes, rein weißes Papier, das, ebenso wie das verwendete silberfarbige Papier, aus einem Hubertus-Buntpapierheft stammt. Als brauner Untergrund wurde ein entsprechender Karton verwendet und als schwarze Unterlage wurde schwarzes Tafelglas benutzt; schwarzes Glanzpapier ist ebenfalls recht geeignet. Die Grenzkonzentrationen wurden stets mehrfach festgestellt und von zwei Beobachtern, unabhängig voneinander, gegen entsprechende Vergleichsproben beurteilt. Alle Reaktionen wurden in den am Rande der Platte

[1] Die Tüpfelvertiefungen sind in vier Größen vorhanden. Sie haben folgende Maße: *A*: Durchmesser 20 mm, Tiefe 2,5 mm; *B*: Durchmesser 15 mm, Tiefe 2,0 mm; *C*: Durchmesser 10 mm, Tiefe 1,5 mm; *D*: Durchmesser 10 mm, Tiefe 3,0 mm.

[2] Nach Abschluß dieser Arbeit wurde festgestellt, daß beim Nachweis feinster Trübungen dadurch eine wesentliche Steigerung der Empfindlichkeit erreicht werden kann, daß die Tüpfelplatte von der Seite durch das Glas hindurch beleuchtet und von oben gegen schwarzen Untergrund beobachtet wird (Tyndalleffekt).

befindlichen Tüpfellöchern *D* mit 0,033 ccm Probelösung und 0,013 ccm der jeweiligen Reagenzlösung vorgenommen.

1. Nachweis des Bariums als Sulfat.

Bariumchloridlösungen verschiedener Konzentration wurden mit $^1/_2$ n-Schwefelsäure gefällt. Die auf den verschiedenen Unterlagen nachweisbaren Bariummengen mit den entsprechenden Grenzkonzentrationen bringt die folgende Tabelle. Naturgemäß ist die weiße Trübung des Bariumsulfates am besten gegen eine schwarze Unterlage erkennbar. Auffallend ist die verhältnismäßig große Empfindlichkeit auf silberfarbigem Untergrund.

Tabelle I.

Ba-Menge (in 0,033 ccm) in γ	Grenzkonzentration (abgerundet)	Untergrund			
		weiß	silbern	braun	schwarz
18,56	1 : 1800	+	+	+	+
9,28	1 : 3500	—	+	+	+
4,64	1 : 7000	—	+	+	+
2,32	1 : 14000	—	+	+	+
0,928	1 : 35500	—	—	—	+
0,464	1 : 71000	—	—	—	+
0,232	1 : 140000	—	—	—	+
0,092	1 : 355000	—	—	—	—

2. Nachweis des Chroms als Bleichromat.

Neutrale, wäßrige Kaliumchromatlösungen wurden mit einer essigsauren Bleiacetatlösung (2,00 g Bleiacetat + 2 ccm Eisessig auf 50 ccm) gefällt. Der gelbe Niederschlag wurde gegen die bekannten Unterlagen beobachtet. Auch hier ist die Empfindlichkeit bei schwarzem Untergrund am größten und mit silberfarbiger Unterlage größer als mit weißer.

Tabelle II.

Cr-Menge (in 0,033 ccm) in γ	Grenzkonzentration (abgerundet)	Untergrund			
		weiß	silbern	braun	schwarz
0,276	1 : 120000	+	+	+	+
0,110	1 : 300000	—	+	—	+
0,055	1 : 600000	—	—	—	+
0,027	1 : 1200000	—	—	—	—

3. Nachweis von Eisen mit Kaliumferrocyanid.

Salzsaure Lösungen von Eisen(III)chlorid wurden mit einer 1%igen, wäßrigen Lösung von Kaliumferrocyanid versetzt und die Blaufärbung

beurteilt. Die blaue Farbe war natürlich gegen die hellen Unterlagen am besten erkennbar. Auf silberfarbigem Untergrund wurde dabei die gleiche Empfindlichkeit erreicht wie auf der weißen Unterlage.

Tabelle III.

Fe-Menge (in 0,033 ccm) in γ	Grenzkonzentration (abgerundet)	Untergrund			
		weiß	silbern	braun	schwarz
0,320	1 : 100000	+	+	+	+
0,160	1 : 200000	+	+	—	
0,064	1 : 500000	+	+	—	
0,032	1 : 1000000	+	+	—	—
0,016	1 : 2000000	—	—	—	—

4. Nachweis von Nickel mit Dimethylglyoxim.

Schwach salpetersaure Lösungen von Nickelnitrat (0,033 ccm) wurden mit je 0,013 ccm einer alkoholischen Dimethylglyoximlösung und verdünntem Ammoniak zur Reaktion gebracht. Bei Betrachtung der Rotfärbung gegen die bekannten Unterlagen wurde die größte Empfindlichkeit bei weißem und silberfarbigem Untergrund festgestellt.

Tabelle IV.

Ni-Menge (in 0,033 ccm) in γ	Grenzkonzentration (abgerundet)	Untergrund			
		weiß	silbern	braun	schwarz
1,470	1 : 20000	+	+	+	+
0,735	1 : 40000	+	+	—	+
0,367	1 : 90000	+	+	—	—
0,147	1 : 225000	—	—	—	—

B. Halbquantitative Analysen durch Schätzung der Reaktionsstärke von Tüpfelproben.

Durch Vergleich der Reaktionsstärke einer Tüpfelprobe mit einer Skala gleicher Reaktionen mit bekannten, gestaffelten Substanzmengen ist eine annähernde Beurteilung der Analysenprobe möglich. Für derartige tüpfelkolorimetrische Analysen ist die Jenaer Glastüpfelplatte besonders geeignet, denn ihre Durchsichtigkeit gestattet in einfacher Weise eine gemeinsame Beobachtung von Analysenprobe und Vergleichsskala. Zu diesem Zwecke bringt man in eine Reihe der Tüpfelvertiefungen einer Glastüpfelplatte die Skala der Vergleichslösungen und führt in einer entsprechenden Vertiefung einer zweiten Tüpfelplatte die Probereaktion aus. Dann legt man die zweite Tüpfelplatte auf die erste, beobachtet gegen einen weißen Untergrund und verschiebt die Tüpfelplatten solange gegen-

einander, bis sich der Probetropfen neben demjenigen Tropfen der Skala befindet, der ihm in der Reaktionsstärke am nächsten kommt. Hierauf schätzt man die im Probetropfen vorhandene Substanzmenge.

Auf diese Weise können beliebig viele Analysenproben mit der einmal hergestellten Skala verglichen werden. Es ist zweckmäßig, die untere Glastüpfelplatte nicht direkt auf die weiße Papierunterlage zu legen, weil dabei Schatten entstehen, die die Beobachtung stören können. Legt man aber die Tüpfelplatten erhöht, sodaß die untere Platte etwa 5 cm von der Unterlage entfernt ist, so werden störende Schatten vermieden. Dieses Verfahren ist stets anwendbar, wenn mit weißer Unterlage gearbeitet wird, also in allen Fällen, in denen es sich um eine vergleichende Beobachtung farbiger Lösungen oder Niederschläge handelt. Beim Arbeiten mit schwarzen Unterlagen, also bei hellfarbigen Niederschlägen, ist das beschriebene Verfahren dagegen nicht anwendbar, weil Spiegelungen die Durchsichtbeobachtung stören. In diesem Fall führt man die Reaktionen in den äußeren Reihen der Tüpfellöcher aus (in den Vertiefungen *A* oder *D*), legt die Tüpfelplatten nicht aufeinander sondern nebeneinander direkt auf die schwarze Unterlage und verschiebt den Probetropfen gegen die Vergleichsskala. Auf diese Weise kommen zwar die Tropfen von Analysenprobe und Vergleichsskala nicht so nahe nebeneinander wie bei der Durchsichtbeobachtung, trotzdem ist aber eine gute Beurteilung der Reaktionsstärken möglich.

Ausschlaggebend für die Genauigkeit solcher Schätzungen ist die Konzentration, in der der zu bestimmende Stoff vorliegt. Nur in einem bestimmten Bereich sind solche Analysen mit genügender Genauigkeit ausführbar.

Diese günstigsten Konzentrationsbereiche wurden für einige Reaktionen festgestellt. Die Abmessung der Probetropfen geschah mit Hilfe geeichter Glasstäbe. Diese hatten 25 mm vom unteren Ende entfernt eine Verjüngung, die zur Markierung für stets gleiche Eintauchtiefen angebracht war. Bis zu dieser Marke wurden die Stäbe in die Lösungen eingetaucht und schnell herausgezogen. Je nach der Stärke der Glasstäbe erhält man so mehr oder weniger große Probetropfen. Der maximale Abmeßfehler beträgt hierbei $\pm$ 10%. Hierzu kommen noch die Fehler bei der Schätzung der Reaktionsstärken, so daß mit einem maximalen Gesamtfehler von $\pm$ 20% gerechnet werden muß. Durch genauere Abmessung der Lösungen und mehrfache Ausführung der Reaktion nach verschieden starker Verdünnung der Probelösung und Berechnung des Mittelwertes werden diese Fehler aber noch wesentlich zu verringern sein.

Die in den folgenden Abschnitten angegebenen Zahlen sind Mittelwerte mehrerer Schätzungen zwischen Tropfen zweier benachbarter Standardlösungen und des Tropfens der Probelösung. Es ist zu erwähnen,

daß mir bei Ausführung dieser Analysen die Zusammensetzung der Probelösungen unbekannt blieb, so daß jegliche persönliche Beeinflussung ausgeschlossen war. Sämtliche Untersuchungen wurden bei normaler Tageslichtbeleuchtung ausgeführt.

1. Bestimmung des Eisens mit Kaliumferrocyanid.

Eine Reihe von schwach salzsauren Ferriammonsulfatlösungen mit 20, 40, 80, 120, 160 und 200 γ Eisen in 1 ccm diente zur Herstellung der Vergleichsskala. Von diesen Lösungen wurden je 0,039 ccm mit 0,013 ccm einer 1%igen, wäßrigen Kaliumferrocyanidlösung und 0,013 ccm verdünnter Salzsäure in den Tüpfellöchern *C* zur Reaktion gebracht. In gleicher Weise wurden die zu analysierenden Probetropfen (ebenfalls Lösungen von Ferriammonsulfat) auf einer zweiten Tüpfelplatte mit Reagens und Salzsäure versetzt. Die entstandene, je nach Eisengehalt mehr oder weniger intensive Blaufärbung wurde gegen einen weißen Untergrund, so wie schon beschrieben, mit den bekannten Lösungen verglichen und der Eisengehalt der Analysenproben geschätzt. Wesentlich ist, daß die Reaktion in genügend stark saurer Lösung vorgenommen wird. Tabelle V bringt die erzielten Ergebnisse.

Tabelle V.

γ Fe in 0,039 ccm	
gegeben	gefunden
5,54	5,1
4,52	4,3
2,65	2,9
1,39	1,4
0,68	0,6

2. Bestimmung des Eisens als Rhodanid.

Die bei Zusatz von Rhodaniden zu Eisen(III)salzlösungen entstehende Rotfärbung von Eisenrhodanid gestattet ebenfalls eine halbquantitative Bestimmung des Eisens. Als Vergleichslösungen dienten, wie schon beim Ferrocyanidverfahren die schwach sauren Lösungen von Ferriammonsulfat mit Eisengehalten von 20 bis 200 γ pro 1 ccm. Auf der ersten Glastüpfelplatte wurden in den Vertiefungen *C* 0,039 ccm der Vergleichslösungen mit 0,013 ccm einer 1%igen Kaliumrhodanidlösung versetzt. Die unbekannten Probelösungen wurden auf der zweiten Tüpfelplatte ebenso behandelt und in bekannter Weise gegen einen weißen Untergrund mit der Skala verglichen. Die Probelösungen waren zum Teil mit Ferriammonsulfat und zum Teil mit Eisenchlorid hergestellt worden.

Tabelle VI.

γ Fe in 0,039 ccm	
gegeben	gefunden
4,18	4,6
2,95	3,5
2,32	2,7
1,07	1,1

3. Bestimmung des Silbers als Chlorid.

Zur Herstellung der Vergleichsskala wurden Silbernitratlösungen verwendet, die in 1 ccm 100, 200, 400, 600, 800 und 1000 γ Ag enthielten. In den Vertiefungen *D* der Glastüpfelplatte wurden 0,039 ccm dieser Silber-

lösungen mit 0,013 ccm verdünnter Salzsäure (1 : 10) versetzt. Sofort im Anschluß daran wurden in den gleichen Vertiefungen der zweiten Tüpfelplatte die zu analysierenden Silbernitratlösungen mit Salzsäure gefällt. Hierauf wurden beide Tüpfelplatten nebeneinander auf eine schwarze Unterlage (Schwarzglas) gelegt und in bekannter Weise gegeneinander verschoben. Die durch Schätzung ermittelten Silbergehalte der Probelösungen zeigt die nebenstehende Tabelle. Wegen der Lichtempfindlichkeit des Silberchlorids muß die Fällung der Vergleichslösungen und der Probelösungen unmittelbar hintereinander erfolgen, damit keine Unterschiede im Farbton der Niederschläge entstehen, was die Beurteilung der Reaktionsstärken sehr erschweren würde.

Tabelle VII.

γ Ag in 0,039 ccm	
gegeben	gefunden
24,2	27
18,6	19
7,0	7

4. Bestimmung des Silbers mit Dithizon.

Die Reaktion des Silbers mit Dithizon gestattet die Bestimmung kleinerer Silbermengen als dies durch Fällung als Silberchlorid möglich ist. Als Reagens diente eine Lösung von einigen Körnchen Dithizon in $^1/_2$ n-Natronlauge. Die Orangefärbung der Reagenslösung wird bei Silberzusatz über Rot nach Violett geändert. Zum Vergleich dienten reines Wasser und Silbernitratlösungen mit 10, 20, 40, 100 und 200 γ Silber in 1 ccm. Von diesen Lösungen wurden in den Vertiefungen *C* der Glastüpfelplatte 0,013 ccm mit 0,039 ccm der Reagenslösung gemischt. Die unbekannten, zu analysierenden Silbernitratlösungen wurden auf der zweiten Tüpfelplatte in gleicher Weise mit Dithizonreagens versetzt und dann über weißem Untergrund mit der Skala verglichen.

Tabelle VIII.

γ Ag in 0,013 ccm	
gegeben	gefunden
1,69	1,3
0,78	0,6
0,26	0,3
0,13	0,16

5. Bestimmung des Bariums als Sulfat.

Die Bariumsulfatniederschläge setzen sich, besonders bei den höheren Bariumkonzentrationen, sehr rasch zu Boden. Dadurch wird eine Beurteilung der Niederschlagsmenge sehr erschwert. Als wirksames Mittel gegen das unerwünschte Absetzen der Niederschläge hat sich ein Zusatz von Glycerin erwiesen. Die Lösungen bleiben dadurch längere Zeit gleichmäßig getrübt, ohne daß Niederschlag zu Boden sinkt. (Auch Niederschläge von Silberchlorid und Silberchromat konnten durch Glycerinzusatz in der Schwebe gehalten werden.) Bei den Bariumsulfatfällungen wurde das Glycerin gleichzeitig mit der Schwefelsäure zugegeben. Als Reagens diente eine Mischung gleicher Raumteile konzentriertes Glycerin und $^1/_2$ n-Schwefelsäure. Von

Tabelle IX.

γ Ba in 0,039 ccm	
gegeben	gefunden
9,8	10
7,7	8
3,3	3
1,7	2

den Vergleichslösungen mit 14, 28, 70, 141, 281 und 562 γ Barium (als Bariumchlorid) in 1 ccm wurden 0,039 ccm mit 0,013 ccm der Glycerin-Schwefelsäurelösung in den Vertiefungen *D* der Glastüpfelplatte gefällt. Die zu analysierenden Bariumchloridlösungen wurden auf der zweiten Tüpfelplatte ebenso behandelt und dann auf schwarzer Unterlage mit der Skala verglichen.

6. Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration.

Mit Hilfe einer Reihe von Lösungen mit bekannten, abgestuften p_H-Werten kann nach Zusatz eines Universalindikators die Wasserstoffionenkonzentration unbekannter Lösungen ermittelt werden. Als Vergleichslösungen dienten Gemische von $^1/_{15}$-molaren Lösungen von primärem und sekundärem Natriumphosphat mit p_H-Werten von 5,90, 6,30, 6,75, 7,10 und 7,50. In den Vertiefungen *B* der Glastüpfelplatte wurden 0,165 ccm dieser Lösungen mit einem Tropfen (etwa 0,03 ccm) Universalindikator (*Merck*) vermischt. Ebenso wurden auf einer zweiten Tüpfelplatte Phosphatlösungen mit unbekanntem p_H-Wert behandelt, die dann gegen einen weißen Untergrund mit der Skala verglichen wurden. Die nebenstehende Tabelle zeigt, daß auf diese Weise recht genaue p_H-Bestimmungen möglich sind.

Tabelle X.

p_H-Wert	
gegeben	gefunden
7,29	7,35
6,94	6,96
6,60	6,62
6,08	6,14

C. Weitere Anwendungsgebiete für die Glastüpfelplatte.

1. Fluoreszenzbeobachtungen.

Bei Fluoreszenzbeobachtungen wird man stets mit nicht fluoreszierenden, dunkelfarbigen Unterlagen arbeiten, die das sichtbare, die Fluoreszenzbeobachtung störende Licht, das noch durch das Filter der Lichtquelle (Quecksilberlampe) geht, nicht reflektieren. Da die Glastüpfelplatte selbst nicht merklich fluoresziert, beobachtet man die Fluoreszenzerscheinungen der Probetropfen vollkommen richtig in Farbton und Intensität, unbeeinflußt von anderen Fluoreszenzen oder Reflexionen.

Außerdem gestattet die Glastüpfelplatte auch einen Nachweis stärkerer Fluoreszenzen im normalen Tageslicht. Beobachtet man nämlich eine fluoreszierende Flüssigkeit gegen einen weißen Untergrund, so sieht man die Farbe der Lösung, unbeeinflußt von ihrer Fluoreszenz. Bei Beobachtung auf schwarzem Untergrund wird dagegen fast nur die Fluoreszenz sichtbar, ungeachtet der Farbe der Lösung. Will man demnach eine Lösung auf Fluoreszenz prüfen, so bringt man unter den Probetropfen je zur Hälfte ein weißes und ein schwarzes Papier. Bei stark verdünnten Lösungen von Fluoresceïn beobachtet man dann z. B. über

der weißen Unterlage die gelbe Farbe der Lösung und über der schwarzen Unterlage die grüne Fluoreszenz. Zur Feststellung schwächerer Fluoreszenzen ist natürlich nach wie vor die Anwendung einer geeigneten Lichtquelle erforderlich.

2. Mikroskopische Untersuchungen.

Sollen Niederschläge, die bei Tupfreaktionen entstanden sind, auf ihre Kristallform geprüft werden, so gestattet die Glastüpfelplatte ohne weiteres eine mikroskopische Betrachtung der Reaktionsprodukte.

Für Einbettung von Mineralkörnern in Flüssigkeiten mit gestaffelten Brechungsexponenten zur Bestimmung ihrer Lichtbrechung unterm Mikroskop[1] dürfte die Glastüpfelplatte ebenfalls recht brauchbar sein. Man bringt in eine Reihe der Tüpfellöcher die fraglichen Mineralkörner, gibt die Einbettungsflüssigkeiten hinzu und bestimmt unterm Mikroskop in bekannter Weise die annähernde Lichtbrechung des Minerals. Wegen der Tiefe der Tüpfellöcher ist die Glastüpfelplatte hierfür geeigneter als Objektträger, weil auch größere Mineralkörner stets vollständig mit der Einbettungsflüssigkeit bedeckt sind.

Zusammenfassung.

1. Wegen ihrer Durchsichtigkeit eignet sich die Jenaer Glastüpfelplatte für sämtliche Tupfreaktionen, gleichgültig welche Farbe die Reaktionsprodukte besitzen.

2. Die größte Empfindlichkeit wurde beim Arbeiten mit weißer bzw. schwarzer Unterlage festgestellt. Als Untergrund sowohl für helle als auch für dunkle Niederschläge und Färbungen ist ein silberfarbiges Papier recht geeignet.

3. Durch Tüpfeln auf der Jenaer Glastüpfelplatte sind bei Verwendung entsprechender Vergleichslösungen halbquantitative Analysen ausführbar.

4. Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration ist auf der Glastüpfelplatte mit guter Genauigkeit möglich.

5. Für Fluoreszenzprüfungen und manche mikroskopische Untersuchungen wird die Glastüpfelplatte ebenfalls mit Vorteil verwendet.

Summary.

1. On account of its transparency, a spot test plate made of Jena glass („Jenaer Glastüpfelplatte") is suitable for all spot tests, no matter what colour the reaction products have.

2. It has been found that the greatest sensitivity is reached by working on a spot test plate which rests on a white or black background. A silver coloured paper gives a rather convenient background, both for bright and dark precipitates and hues.

[1] Vgl. *H. Behrens-Kley*: Mikrochemische Analyse, 3. Aufl., Teil 1, Leipzig. 1921.

3. By making spot tests with suitable standard solutions, on this plate, one can perform semi-quantitative analyses.

4. It is possible, on this plate, to determine the concentration of hydrogen ions with satisfying accuracy.

5. The new spot tests plate may be advantageously used for fluorescence tests and several microscopical examinations.

Résumé.

1° La plaque de touche en verre d'Iéna (Jenaer Glastüpfelplatte) possède, grâce à sa transparence, toutes les qualités requises pour les réactions de touches, quelle que soit la couleur des produits de réaction.

2° On a constaté que la sensibilité maximale est atteinte en travaillant sur un fond blanc ou noir. Un papier couleur d'argent peut servir de fond, également convenable, pour les précipités (et colorations) clairs et foncés.

3° Au moyen de solutions types appropriées on peut exécuter, sur cette plaque, des analyses de touche sémi-quantitatives.

4° Sur la plaque en verre décrite, il est possible de déterminer la concentration des ions d'hydrogène, avec une précision satisfaisante.

5° Aussi, l'emploi de cette plaque offre des avantages pour les analyses par fluorescence et pour certaines recherches microscopiques.

Aus dem Institut für Warenkunde der Handelshochschule Nagoya.

Beiträge zur mikrochemischen Materialprüfung.

Von

Yoshio Kondo.

(Eingegangen am 15. Oktober 1936.)

Für die Beurteilung von Warenproben hinsichtlich Reinheit und Herkunft sowie erwünschter und unerwünschter Beimengungen sind solche mikrochemische Methoden von Bedeutung, mit deren Hilfe es möglich ist, geringfügige Unterschiede in der Zusammensetzung des Probegutes zu erkennen und diesbezügliche Prüfungen auch mit kleinen Mengen an Untersuchungsmaterial vorzunehmen. Im Nachfolgenden seien einige Beispiele angeführt, denen ein empfindlicher Nachweis kleiner Mengen von freien Alkalien zugrunde liegt und die für bestimmte mikrochemische Waren- und Materialprüfungen einiges Interesse besitzen dürften.

F. Feigl[1] hat gezeigt, daß die Umsetzung zwischen Mangan-, Silbersalzen und Alkalien, die gemäß $2\,Ag^{\cdot} + Mn^{\cdot\cdot} + 4\,OH' = 2\,Ag + MnO_2 + 2\,H_2O$ zu einem tiefschwarzen Gemisch von metallischem Silber und Mangandioxyd führt, zu einem sehr empfindlichen Nachweis von freien Alkalien oder von durch Hydrolyse alkalisch reagierenden Stoffen verwendet werden kann. So sind nach *Feigl* beispielsweise noch 0,04 γ Ammoniak mit Hilfe dieser Reaktion nachweisbar und es durfte daher angenommen werden, daß auch die Erfassungsgrenze für den Nachweis fixer Alkalien sehr niedrig liegen müsse. Tatsächlich kann auch die Reaktion mit Erfolg dazu verwendet werden, kleine Mengen von Aschen verschiedener Herkunft auf einen Gehalt an alkalisch reagierenden Stoffen zu untersuchen. Als solche mit dem Silber-Mangan-Reagens reagierende Stoffe kommen Oxyde und Karbonate der Alkali- und Erdalkalimetalle in Betracht, die ja, wie bekannt, die alkalische Reaktion von *Aschen* bedingen. Ferner kann die Reaktion auf freies Alkali zur Beurteilung von *Seifen* sowie der Alkaliabgabe von *Glas* und schließlich zur Unterscheidung von weichem und hartem *Wasser* herangezogen werden.

Die Reagenslösung wurde folgendermaßen bereitet:

2,87 g $Mn(NO_3)_2$. aq wird in 40 ccm Wasser gelöst, dazu eine Lösung

[1] *F. Feigl*: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2. Aufl., Leipzig. 1935. S. 271.

von 3,39 g $AgNO_3$ in 40 ccm Wasser gegeben, auf 100 ccm aufgefüllt und dann tropfenweise verdünnte Lauge zugesetzt, bis eine schwarze Fällung entsteht, von der abfiltriert wird. Eine auf diese Weise hergestellte Reagenslösung ist haltbar, wenn man sie in braunen Flaschen aufbewahrt.

1. Feststellung des Alkaligehaltes von Papierasche.

Zur Prüfung wird ein kleines Streifchen Papier (zirka 2 × 3 mm) auf einem Porzellantiegeldeckel verascht, bis die Asche möglichst weiß ist, und hierauf mit einem Tropfen der Reagenslösung angetüpfelt. Je nach dem Alkaligehalt färbt sich die Asche sofort oder in einigen Minuten schwarz bis grau. Die Aschen von Zigaretten-, Schreib- oder Zeitungspapier zeigten gemäß einer sofortigen tiefen Schwarzfärbung einen starken Alkaligehalt, desgleichen auch qualitatives Filterpapier, während die Asche von quantitativen Filtern (untersucht wurden Papiere der Firma Schleicher u. Schüll) fast gar nicht reagierte.

Es sei an dieser Stelle auch bemerkt, daß nach Anfärbung der Papierasche mit Hilfe des Silber-Mangan-Reagens bei mikroskopischer Betrachtung eine Faserstruktur viel deutlicher erkennbar ist, als ohne diese Behandlung. Die Veraschung wurde hierbei in einer von *K. Ohara* und *Y. Kondo*[1] beschriebenen Apparatur vorgenommen, die es gestattet, die Veraschung so vorzunehmen, daß die Struktur des ursprünglichen Papieres tunlichst erhalten bleibt. Die Asche wurde hierauf auf einen Objektträger gebracht und gegebenenfalls nach Antüpfeln mit dem Reagens mit zirka 100facher Vergrößerung betrachtet.

2. Prüfung des Alkaligehaltes von Kohleasche.

Zur Untersuchung wurde je etwa 0,1 g Kohle von verschiedener Herkunft auf einem Porzellantiegeldeckel verascht und nach dem Erkalten mit einem Tropfen des Reagens angetüpfelt. In nachstehender Tabelle sind die Resultate der Reaktion angegeben:

Tabelle I.

Kohlenart	Farbe der Asche	Ausfall der Reaktion
Knochenkohle	grau	stark positiv
Aktivkohle, gekörnt (Kahlbaum)	fast weiß	sehr schwach
Aktivkohle, gekörnt (Aussiger chem. Werke)	rötlichgrau	schwach
Entfärbungskohle (Kahlbaum)	rötlichgrau	stark positiv
Blutkohle, mit Säure gewaschen	gelblichgrau	schwach
Schwammkohle	dunkelgrau	sehr stark positiv
Steinkohle, oberschlesische	weiß	stark positiv
Steinkohle, Grünbach, Österr.	rosa	positiv
Braunkohle	grau	positiv
Buchenholzkohle	grau	stark positiv

[1] Arch. Pharm. **269**, 292 (1931).

Um die Menge der wasserlöslichen alkalischen Bestandteile der Asche festzustellen, wurde die Asche aus 0,1 g Kohle mit 10 ccm Wasser einige Minuten geschüttelt, nach 24 Stunden zentrifugiert und ein Tropfen der Lösung auf einem geätzten Ojektträger eingedampft (vgl. bei Wasseruntersuchung) und mit dem Reagens angetüpfelt. Hierbei zeigte sich, daß Steinkohle und Braunkohle sehr wenig lösliche alkalische Bestandteile enthalten. Holzkohle dagegen sehr viel. Die Reaktion kann demnach dazu verwendet werden, um mit kleinen Materialmengen rasch festzustellen, ob eine Asche von Stein- bzw. Braunkohle oder von einer Holzkohle stammt.

3. Prüfung der Überalkalisierung von Seifen.

Die oben beschriebene Reaktion kann auch zur Untersuchung der alkalischen Reaktion von Seifen herangezogen werden. Hierzu wird eine frisch geschnittene Stelle mit einem Tropfen der Reagenslösung angetüpfelt. Die folgende Tabelle zeigt den Ausfall der Reaktion nach verschiedenen Zeiten, wobei bemerkt sei, daß die Reaktion gewöhnlich am Rande des Tropfens beginnt.

Tabelle II.

Seifensorte	Reaktion nach Minuten				
	1	2	5	10	20
Kern, 2. Sorte.....	grau	—	dunkler	dunkelgrau	—
Kokos, gelb (angeblich überalkalisch)	—	hellgrau	—	grau	—
Rasierseife	—	—	—	hellgrau	—
Grundseife, nicht getrocknet.....	hellgrau	hellgrau	grau	dunkel	—
Grundseife, getrocknet ..	—	—	hellgrau	ziemlich dunkel	—
Kokos, weiß	—	—	—	—	hellgrau
Grundseife, fast neutral	grau	grau	—	dunkel	—
„Elida-Creme"-Seife	—	—	—	hellgrau	—
„Palmolive"-Seife.....	—	—	—	grau	—

Wie aus Tabelle II hervorgeht, besteht keine Übereinstimmung zwischen den angegebenen Eigenschaften der Seifen und dem Ausfall der Reaktion. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß der Ausfall der Reaktion wesentlich von dem Wassergehalt und der dadurch bedingten Hydrolyse der Seife abhängig ist und dementsprechend reagiert die trockene Seife wesentlich langsamer als eine gleiche nicht getrocknete. Immerhin gestattet der negative oder schwache Ausfall der Reaktion nach längerer Zeit (10 bis 20 Minuten) den Schluß, daß die Seife kein

fixes Alkali enthält. Die Angabe, daß Seife 2 stark alkalisch ist, dürfte fehlerhaft sein, da diese mit Phenolphtaleinlösung angetüpfelt, fast gar keine Rotfärbung lieferte.

4. Untersuchung der Alkaliabgabe von Glas.

Die schnelle Feststellung einer Alkaliabgabe von Glas besitzt als Orientierungshilfsmittel über die Resistenz des Glases einiges Interesse. *F. Feigl* hat die hier beschriebene Reaktion bereits für den Nachweis von freien basischen Oxyden in Glas herangezogen.[1] Zur Überprüfung der allgemeinen Anwendbarkeit für den vorliegenden Zweck der Warenprüfung wurden deshalb verschiedene Glassorten in einer Achatschale fein zerrieben und das Pulver in der Vertiefung einer Tüpfelplatte oder auf einer *Wedekind*schen Magnesiarinne mit einem Tropfen der Reagenslösung verrührt. Nach einigen Minuten wurde die Intensität der Färbung beurteilt. Die folgende Tabelle enthält das Resultat der Untersuchung einiger Glassorten.

Tabelle III.

Glassorte	Reaktion
Jenaer Geräteglas	hellgrau
Jenaer Normal 16	grau
Jena-Supremax-Glas	hellgrau
Jena-Duran-Glas	fast negativ
Bleiglas	grau
Muranoglas	hellgrau
Kavalierglas	dunkelgrau
Pyrex-Glas	fast negativ
Diverse optische Gläser	grau bis dunkelgrau

Aus Tabelle III geht hervor, daß der verschiedene Alkaligehalt der untersuchten Gläser durch den Ausfall der Reaktion erkennbar ist.

Zur Kontrolle wurden 2 g der Glaspulver einige Minuten mit 10 ccm Wasser geschüttelt, nach 24 Stunden zentrifugiert, ein Tropfen der Lösung auf einem geätzten Objektträger (vgl. unten) eingedampft und mit dem Reagens angetüpfelt. Die Reaktion zeigte das gleiche Bild wie die direkte Antüpfelung der Glaspulver.

Zur ersten Orientierung, ob ein stark alkalihaltiges Glas vorliegt oder nicht, genügt es sogar, die gereinigte Glasoberfläche mit einer scharfen Feile, einem Diamanten oder einem Glasmesser einige Male anzuritzen und den dadurch entstehenden Glasstaub direkt an Ort und Stelle anzutüpfeln; zweckmäßig ist es, hierbei die Beobachtung gegen eine weiße Unterlage vorzunehmen.

[1] *F. Feigl:* loc. cit. S. 437.

5. Beurteilung der Wasserhärte.

Die hohe Empfindlichkeit der Alkalireaktion ließ es als aussichtsreich erscheinen, diese zur annähernden Schätzung der temporären Wasserhärte zu verwenden. Es wurde deshalb der Trockenrückstand von je einem Tropfen Wasser mit dem Reagens angetüpfelt und die entstandene Färbung mit der Farbe einer Standardprobe verglichen. Hierzu war es notwendig, Bedingungen zu finden, bei denen die Eindampfung so erfolgt, daß hinsichtlich Größe und Form gleichartige Trockenrückstände entstehen. Nach längeren Versuchen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, einen Tropfen der Lösung auf einem mit Flußsäure matt geätzten Objektträger einzudampfen. Die Objektträger müssen gründlich mit Chromschwefelsäure und hierauf mit destilliertem Wasser gewaschen werden, da die Tropfen sonst zerfließen und es nicht möglich ist, annähernd gleiche Durchmesser der Tropfen zu erzielen, was für den Vergleich mit den Standardfärbungen unerläßlich ist. Man achte aus diesem Grunde darauf, die Tropfen des Wassers möglichst in gleicher Art auf den Objektträger aufzutragen.

Es wurden Versuche mit gewöhnlichen Tropfen (0,05 ccm) sowie mit Mikrotropfen von 0,01 ccm angestellt. Die Wassertropfen können entweder an der Luft oder in einem Trockenschrank bei 80 bis 100° eingedampft werden. Die Trockenrückstände, die in Ringform an dem Rand des Tropfens angereichert sind, werden nun mit dem Reagens angetüpfelt und nach einigen Minuten, gegebenenfalls nach Wegspülen des Reagens mit Wasser, mit einer Standardreihe verglichen. Diese wurde aus gravimetrisch gestellten Calciumbicarbonatlösungen (bereitet durch Einleiten von CO_2 in eine $CaCO_3$-Suspension) nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellt, wobei die Konzentration so bemessen war, daß Tropfen von den Härtegraden 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8 und 10 verwendet wurden. Innerhalb dieses Bereiches beträgt die Genauigkeit der Schätzung etwa 50%. Es ist aber auch möglich, noch kleinere Härtegrade festzustellen. So ergibt ein Tropfen von destilliertem Wasser, das in einer gewöhnlichen Glasflasche 10 Tage aufbewahrt war, eine deutlich positive Reaktion, während frisch destilliertes Wasser keine Alkalireaktion zeigt. In Anbetracht dessen, daß eine normale Härtebestimmung zirka 100 ccm benötigt, während nach obiger Methode nur 0,01 ccm verwendet werden müssen, erscheint die beschriebene Methode trotz ihrer geringen Genauigkeit in vielen Fällen brauchbar, insbesonders dort, wo nur sehr wenig Wasser vorhanden ist, so daß nach anderen Methoden auch eine grobe Orientierung über den Härtegrad nicht möglich ist.

Soll etwa bei Exkursionen festgestellt werden, ob es sich bei einer Wasserprobe um hartes oder weiches Wasser handelt, so genügt es, einen Tropfen Wasser auf einem Tiegeldeckel einzudampfen, den Trockenrückstand kurz abzuglühen und nach dem Erkalten mit dem Alkalireagens

anzutüpfeln. Je nach dem Grade der Schwärzung, die eventuell mit gleichbehandelten Standardproben verglichen werden kann, ist dann eine Entscheidung, ob hartes oder weiches Wasser vorliegt, möglich. Auf die gleiche Weise kann auch mit einem Tropfen Wasser eine Unterscheidung von destilliertem und Brunnen- oder Leitungswasser vorgenommen werden und das Resultat der Untersuchung als Dauerpräparat aufbewahrt werden.

In gleicher Weise, wie beim Eindampfen von Wasser der Trocken- oder Glührückstand auf Anwesenheit basischer Oxyde geprüft werden kann, kann auch die Glühbeständigkeit von Alkalisalzen geprüft werden. Verschmelzt man z. B. in der Platinöse eine kleine Menge Kalium- oder Natriumfluorid und taucht die Perle in einen Tropfen des Silber-Mangan-Reagens, so färbt sich die Perle tiefschwarz. Dieser Versuch zeigt demnach, daß Alkalifluoride nicht glühbeständig sind, sondern durch offenbar unter Einwirkung von Wasser eintretende Hydrolyse unter Abspaltung von Flußsäure teilweise basische Salze bilden.

Zusammenfassung.

Der empfindliche Nachweis basisch reagierender Stoffe nach *Feigl* mittels Mangan- und Silbersalzen wird auf seine Brauchbarkeit zu warenkundlichen Untersuchungen überprüft und die Anwendung zur Charakterisierung von Papier- und Kohlenaschen, Seifen und Gläsern und zur Prüfung der temporären Wasserhärte beschrieben.

Summary.

Feigl's sensitive test for basic compounds, by means of manganese and silver salts has been examined regarding its use for ware-testing; it proved to be suitable for characterizing paper- and coal-ashes, soaps, glasses, and for determining the temporary hardness of water.

Résumé.

On essaye d'utiliser la réaction très sensible des composés basiques avec des manganates et des sels d'argent, trouvée par *Feigl*, pour le contrôle des marchandises et on la recommande pour la caractérisation des cendres de charbon et de papier, des savons et des verres et pour la détermination de la dureté temporaire de l'eau.

(Frick Chemical Laboratory, Princeton University.)

Detection and Estimation of Minute Amounts of Fluorine by Means of the Etching Test.

By

Earle R. Caley and **Jose M. Ferrer, Jr.**

(Eingegangen am 30. November 1936.)

Though the action of gaseous hydrogen fluoride on a glass surface has long been used as the basis of a fairly specific test for fluorine in fluorides, this test, as ordinarily performed, is relatively insensitive and not well suited for the detection or estimation of quantities of the element within the range used in microchemical work. The lack of sensitivity arises from various causes such as:

1. The use of apparatus of large internal volume.

2. Leakage of evolved hydrogen fluoride from the apparatus.

3. The use of wax or paraffin on the glass surface. This tends to remain as a thin protective film on the glass even when apparently scraped away completely in order to expose the surface of the glass.

4. Performance of the test at too low a temperature.

From time to time certain investigators have suggested improvements in technique that have eliminated one or more of these sources of insensitivity. Thus, the need for using a high temperature was clearly shown by *A. G. Woodman* and *H. P. Talbot.*[1] On the other hand, these workers followed the common practice of using a waxed surface, which in their apparatus was kept from melting by means of a condenser. Apparently the first to avoid the use of wax in the test was *Fr. v. Kobell*,[2] who employed an ordinary platinum crucible with a perforated lid upon which was placed a glass plate. Later, *L. W. McCay* and *N. H. Furman*[3] employed an apparatus composed of an ordinary platinum crucible into which was tightly fitted an inverted platinum Gooch crucible, a microscope cover glass being placed over the holes of the latter. With this arrangement there was less danger

[1] Journ. Amer. chem. Soc. **28**, 1437—1443 (1906).
[2] Journ. prakt. Chem. **92**, 385—393 (1864).
[3] Journ. Amer. chem. Soc. **38**, 640—652 (1916).

of loss from leakage than with the apparatus of *von Kobell*, and it was found that as little as 0,1 mg of fluorine could be detected. However, both these devices have the disadvantage that considerable dead space intervenes between the reaction mixture and the glass surface. Furthermore, the expense of such apparatus renders it unavailable to many.

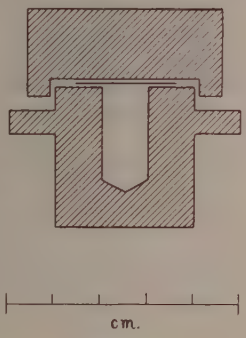


Figure 1.

In designing the apparatus shown in Fig. 1 an attempt was made to eliminate all sources of poor results in previous devices and to incorporate all improvements suggested by former workers. This apparatus is cylindrical and can be easily and quickly made on a lathe from a cylinder of cast lead. A flange is provided on the lower part so that the whole apparatus can be handled with a pair of tongs and may be placed on the ring of an oil bath or inserted in a hole of a metal heating block. The upper surface of the lower part is ground flat and polished so that the microscope cover glass used as the test surface will fit tightly when the heavy lid is placed upon it.

In Table 1 are shown some illustrative results from tests made with an apparatus of this type. In these tests the given amounts of calcium fluoride were weighed into the cavity in the lower part and covered with 1 ccm of 95% sulfuric acid, after which the assembled apparatus was maintained at the specified temperatures for the stated time periods. In order to secure greater accuracy in weighing and transferring the smaller samples, an intimate mixture of one part calcium fluoride and nine parts barium sulfate was used. As shown by the first two trials, performance of the test at room temperature, or slightly above, leads to poor results. Even at 110–115° excessive time is required to obtain satisfactory tests, whereas at about 150° the same results are obtained in a much shorter time. The

Table 1.

CaF_2 Taken mg	Temperature °C	Time Minutes	Intensity of Etch
2,00	20–25	720	0
2,00	50–55	240	+ +
2,00	110–115	240	+ + + + + +
1,00	110–115	120	+ + + + +
0,50	110–115	150	+ + + +
0,25	110–115	120	+ + +
0,10	110–115	120	+ +
0,10	110–115	60	+
0,05	110–115	720	+
1,00	140–150	30	+ + + + +
0,50	140–150	30	+ + + +
0,25	140–150	30	+ + +
0,10	140–150	30	+ +
0,05	140–150	30	+
0,01	140–150	30	0
0,00	140–150	30	0

optimum temperature appears to be 150° or slightly above. Temperatures as high as 175° or 200° should be avoided because of difficulties caused by the fuming of the sulfuric acid and the rapid corrosion of the lead apparatus at these higher temperatures. As indicated in the table, 0,05 mg of calcium fluoride, corresponding to 25 γ of fluorine, is about the smallest amount detectable in a conveniently short period of time, though by using a longer time at the optimum temperature barely noticeable etching effects are given by somewhat smaller amounts, 0,01 mg of calcium fluoride or 5 γ of fluorine being about the extreme lower limit. For the detection of these smallest amounts it is essential to use well cleaned cover glasses, and the faint traces of etching are only made visible when one breathes upon the surface of the glass and observes the effect as the moisture condenses and evaporates. Though less sensitive than the methods for the detection of fluorine recommended by *F. Feigl*,[1] this etching test is nevertheless useful for revealing the presence of considerable proportions of fluorine in micro-samples. In addition, the etched cover glasses furnish a convenient permanent record of the results of tests, and with proper precautions the relative degree of etching is a rough quantitative measure of the fluorine present, the actual quantity being determined by comparison with a set of standard glasses. In making quantitative comparisons it is unconditionally necessary to maintain all conditions the same in the preparation of the standards and the sample, even to the extent of taking the precaution of using cover glasses from the same carton. Quantities of fluorine from 0,1 to 1 mg can be estimated to about 0,05 mg in the lower part of the range and to about 0,1 mg in the upper part of the range.

Summary.

After having shown the disadvantage and lack of sensitivity of the etching test on glass, as ordinarily performed, an apparatus made of cast lead is described, which allows to detect by etching a microscope cover glass 0,05 mg of calcium fluoride, corresponding to 25 γ of fluorine, in a conveniently short period of time. The relative degree of etching is a rough quantitative measure of the fluorine present, the actual quantity being determined by comparison with a set of standard glasses.

Zusammenfassung.

Nachdem die Nachteile und die geringe Empfindlichkeit der in üblicher Weise ausgeführten Ätzprobe auf Glas gezeigt worden sind, wird ein Apparat aus Blei beschrieben, der es gestattet, in recht kurzer Zeit 0,05 mg Calciumfluorid, entsprechend 25 γ Fluor, durch Ätzung eines Deckglases nachzu-

[1] Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2. Aufl., Leipzig. 1935. S. 283.

weisen. Der relative Grad der Anätzung gibt ein ungefähres Maß für die vorhandene Menge Fluor; dabei wird die tatsächlich vorhandene Menge durch Vergleich mit einer Standardreihe von Deckgläsern bestimmt.

Résumé.

Après avoir montré les inconvénients et la sensibilité insuffisante de l'essai par corrosion sur verre, exécuté de manière usuelle, on décrit un appareil de plomb, permettant de déceler, par corrosion d'une lamelle et en assez peu de temps, 0,05 mg. de fluorure de calcium équivalents à 25 γ de fluor. L'intensité relative de corrosion nous donne une mesure approximative de la quantité présente du fluor, dont le taux actuel est déterminé par comparaison avec une gamme de lamelles étalons.

Universidad Nacional del Litoral. Rosario, Argentinien.

Über hochempfindliche und spezifische mikrochemische Reaktionen des Sparteins mit Kobalt- und Eisensalzen.

Von

A. Martini.

(Eingegangen am 5. Dezember 1936.)

Unter den vielen von verschiedenen Autoren für die Feststellung des Sparteins vorgeschlagenen Reaktionen[1] besitzt keine eine genügende Empfindlichkeit, um auch allerkleinste Mengen des genannten Alkaloids nachzuweisen. Dagegen fand ich im Kobaltrhodanid, nach den Angaben von Gutzeit hergestellt (10 g Kobaltnitrat und 10 g Kaliumrhodanid in 30 ccm warmen Wassers gelöst), ein charakteristisches Reagens auf Spartein, mit dem man mit Leichtigkeit bis zu 1 γ nachweisen kann. Durch Hinzufügung eines Tropfens des Reagens zu einem Tropfen der sauren Lösung des Alkaloids (Spartein-Chlorhydrat oder -Sulfat) erhält man einen blauen Niederschlag, der im Polarisationsmikroskop mit parallelen Nicols Kristalle von gleicher Farbe zeigt. Bei gekreuzten Nicols zeigen sie starke Doppelbrechung; bei schrägen Auslöschung, deren Winkel je nach den Kristallen zwischen 15° und 20° schwankt. Sie gehören demnach zum triklinen System. Die vorherrschenden Formen sind rechteckige Tafeln, isoliert oder in verschiedener Weise gruppiert; hauptsächlich erscheint Rosetten- und Sternform (Abb. 1 und 2).

Die Reaktion, die Nicotin in nicht zu starken Lösungen mit dem gleichen Reagens gibt, ist sehr verschieden durch die Bildung der Kristalle und deren Eigenschaften; ebensowenig Möglichkeit zu Verwechslungen geben unter gleichen Bedingungen durchgeführte Reaktionen mit einigen Derivaten des Chinins. Selbst wenn man die Reaktion mit außerordentlich verdünn-

[1] *L. Rosenthaler*: Der Nachweis organischer Verbindungen, Stuttgart. 1923. S. 746. — *Ch. H. Stephenson*: Some micro-chemical tests for Alkaloids, London. 1921. S. 72. — *O. Tunmann.* — *L. Rosenthaler*: Pflanzenmikrochemie, 2. Aufl., Berlin. 1931. S. 488. — *M. Wagenaar*: Pharmac. Weekbl. **66**, 809 (1929). — *L. Rosenthaler*: Toxikologische Mikroanalyse, Berlin. 1935. S. 325.

ten Lösungen der genannten Alkaloide vornimmt, erhält man negative Ergebnisse mit Ausnahme des Sparteins, das mit voller Zuverlässigkeit die oben erwähnten kristallinen Formen ergibt. Die angeführte Reaktion ist also nicht nur sehr empfindlich sondern auch rein spezifisch für Spartein.

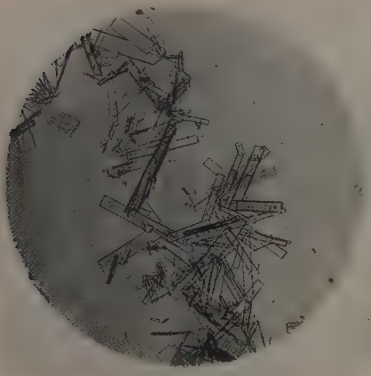


Abb. 1.

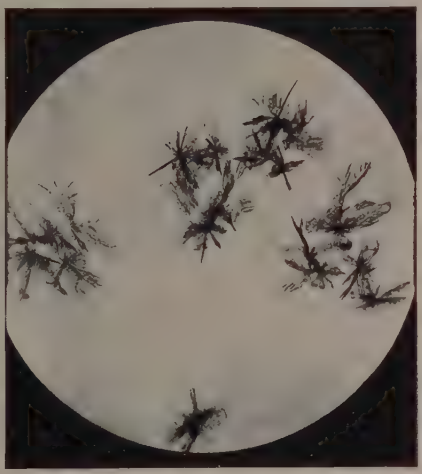


Abb. 2.

Abb 3.

Abb. 4.

Die obigen Feststellungen brachten mich auf den Gedanken, das Spartein als Reagens zur Identifizierung des Kations Co (II) zu benützen.

Nach verschiedenen Versuchen fand ich als für diesen Zweck am besten geeignet: 40 g $SCNNH_4$; 5 g Sparteinsulfat; 100 ccm dest. Wasser. Wenn man einen Tropfen dieser Lösung einem Tropfen der 1%igen Lösung eines Kobaltsalzes (Chlorid oder Nitrat) auf dem Objektträger beigibt, erhält man sofort einen Niederschlag von blauer Farbe, der bei mikroskopischer Betrachtung eine Menge von Kristallen aufweist, deren Eigenschaften mit denen identisch sind, die durch die Einwirkung des Kobaltrhodanids auf verdünnte Lösungen von Spartein-Chlorhydrat oder -Sulfat entstehen. Der eingangs erwähnte Versuch stellt also die Umkehrung der letztgenannten Reaktion dar. Ich untersuchte dann, ob das gleiche Reagens auch Niederschläge mit ionisierten Lösungen anderer Metalle (z. B. Zink, Kupfer, Cadmium und Eisen) ergibt. Ich erhielt positive Ergebnisse bei Zink; bei Behandlung einer 1%igen Lösung von Zinkchlorid ergab sich ein weißer Niederschlag, der bei mikroskopischer Betrachtung dem Kobaltversuch analoge, aber farblose Kristalle von sonst gleichen Eigenschaften aufwies. Mit einer 1%igen Lösung von Cadmiumacetat erhielt ich einen weißen Niederschlag, mit Kupferchlorid (1%ig) einen bräunlichgelben. Unter dem Mikroskop fand ich bei keinem von beiden klar ausgebildete Kristallformen, machte außerden aber auch die unangenehme Feststellung, daß bei größerer Verdünnung überhaupt kein Niederschlag entstand. Beide Nachweise sind also weder spezifisch noch empfindlich. Mit Fe (III) Salzen erfolgt, wenn überhaupt, eine nur teilweise orangerote Fällung, im Mikroskop sichtbar als eine Anhäufung orangeroter Kügelchen, und erst nach einer gewissen Zeit erscheinen, besonders am Rande, einige schlecht ausgebildete Kristalle. Ich versuchte, die Reaktionsanordnung zu ändern und stellte fest, daß die gewünschte Reaktion unter folgenden Bedingungen eintrat: Zu einem Tropfen der 1%igen $FeCl_3$-Lösung setzt man zuerst einen Tropfen Propionsäure (1 : 2) zu oder einen Tropfen Salzsäure, dann einen Tropfen Perhydrol und zuletzt einen Tropfen des Reagens. Man erhält einen kräftig roten Niederschlag, der bei mikroskopischer Betrachtung zahlreiche orangerote Kristalle aufweist, die in Garben- oder Sternform vereinigt sind, und dem triklinen System angehören, wie im Polarisationsmikroskop nachweisbar ist (Abb. 3 und 4). Manchmal sieht man kleine Prismen oder Rosetten, die Übergangsformen bilden. Diese Reaktion ist von außerordentlicher Empfindlichkeit, denn sie erfaßt noch 0,01 γ Fe. Ein ähnlicher Versuch mit 1%iger Lösung von $(VO)_2Cl_4$ gab einen weinroten Niederschlag, dessen mikroskopisches Bild folgendes ist: zuerst myelinische Formen, die sich dann in kleine Prismen gleicher Farbe umwandeln, langgestreckt oder gruppiert, aber sehr verschieden von denen, die unter gleichen Bedingungen bei den Eisensalzen entstehen.

Die große Empfindlichkeit, die das neue Reagens für Eisenverbindungen besitzt, ließ mich auch vermuten, daß man es vielleicht auch

für den Nachweis dieses Elementes in den Pflanzengeweben verwerten könne, und tatsächlich gaben meine ersten diesbezüglichen Versuche ein positives Resultat. In einer späteren Arbeit gedenke ich, meine hierbei gemachten Feststellungen ausführlich mitzuteilen.

Zusammenfassung.

Spartein gibt mit Kobaltrhodanid charakteristische Kristalle. Diese Reaktion wird einerseits zum Nachweis von Spartein, anderseits von Co (II)-Salzen empfohlen. Analoges gilt für Fe (III)-Salze.

Summary.

Spartein, when added to cobalt thiocyanate, gives characteristic crystals. This reaction is useful for the detection of both spartein and cobalt(II)salts. Fe(III)salts give an analogous reaction.

Résumé.

Le rhodanure de cobalt agit sur la spartéine, en donnant des cristaux caractéristiques. Cette réaction est recommandée pour déceler, soit la spartéine, soit les sels de Co (II). La réaction des sels de Fe (III) est analogue.

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität in Wien,
Vorstand Prof. Dr. *A. Franke*.

Über die Summenbestimmung der Alkalien und die mikrogravimetrische Bestimmung des Natriums als Natrium-Magnesium-Uranylacetat (mit einem Beitrag zur Mikroanalyse von Mineralwässern).

Von

R. Dworzak und **A. Friedrich-Liebenberg.**

(Eingegangen am 4. November 1936.)

Bei der Analyse von Gesteinen, Mineralwässern und natürlich vorkommenden Salzen sind die häufigsten Vertreter der Alkalimetallgruppe Lithium, Natrium und Kalium: die Metalle Rubidium und Cäsium treten nur in ganz seltenen Fällen in beträchtlicheren Mengen auf und für ihre Bestimmung gelten besondere Arbeitsvorschriften. Aus diesen Erwägungen beschränkten sich unsere Untersuchungen, welche auf die Ausarbeitung einer möglichst genauen, mikroanalytischen Arbeitsweise zur Bestimmung der Alkalien — besonders auch in Mineralwässern — abzielen, vorläufig auf die drei erstgenannten Alkalimetalle.

Da die quantitative Bestimmung der Alkalimetalle sich im wesentlichen auf die Summenbestimmung stützt, indem entweder überhaupt nur die Summe von Interesse ist oder Einzelbestimmungen sich als Differenzmethoden auf die exakte Summenbestimmung aufbauen, war es notwendig, vorerst die Bedingungen für eine einwandfreie Ermittlung der Summe der Alkalien sicherzustellen.

I. Summenbestimmung der Alkalien.

Als Wägungsform für die Summenbestimmung kommen in erster Linie die Chloride und Sulfate in Betracht. Man pflegt die letzteren wegen ihrer geringeren Flüchtigkeit vorzuziehen, doch müssen die Chloride verwendet werden, wenn eine Bestimmung des Kaliums als Chloroplatinat oder Perchlorat anschließend folgen soll. Obwohl die genannten Verbindungen als Wägungsformen vielfach benutzt werden, sind überraschenderweise die Angaben der Literatur über das analytische Verhalten dieser Salze keineswegs ausreichend, insbesondere fehlen hinlängliche Angaben über die

Temperaturempfindlichkeit der zu wägenden Salze, ihre Fähigkeit zur Wasseraufnahme aus der Luft und über die Zersetzungstemperatur der Pyrosulfate. Ist das Fehlen exakter diesbezüglicher Angaben schon in der Makroanalyse störend, so liegt in der Anwendung einer beiläufigen, mehr erfahrungsgemäßen Arbeitsweise in der Mikroanalyse eine noch weit höhere Gefahr für die Präzision der Resultate. Besonders lag die Annahme nahe, daß die Flüchtigkeit der Substanzen sich in der Mikroanalyse durch das ungünstige Verhältnis von Menge zu Oberfläche — zumal beim Schmelzen — stärker bemerkbar machen wird als bei Makrobestimmungen. Aus demselben Grunde wird eine Fähigkeit der Salze zur Wasseraufnahme aus der Luft mehr in Erscheinung treten, wobei noch hinzukommt, daß die Substanzen vor einer Mikrowägung frei an der Luft erkalten müssen, während bei Makroanalysen im Exsiccator Temperaturkonstanz erreicht wird. Daher müssen an mikroanalytische Bestimmungsformen viel weitergehende Anforderungen in Bezug auf Nichtflüchtigkeit und anhygroskopisches Verhalten gestellt werden als in der Makroanalyse. In beiden Beziehungen lagen bei den genannten Wägungsformen, den Alkalichloriden und Alkalisulfaten, nach den ungenauen Angaben der analytischen Literatur erhebliche Bedenken vor. Die im Hinblick auf die Mikroanalyse ausgeführten Vorarbeiten, die in der Makrountersuchung der Chloride und Sulfate bestanden, haben daher auch für die Makroanalyse Bedeutung.

Um zur Summe der Alkalien zu gelangen, müssen vorher alle anderen Kationen und gewisse Anionen entfernt werden, gleichgültig um welches Analysenmaterial es sich handelt. Bei allen Prozessen zur Abscheidung der Begleitionen lassen sich entweder die Chloride oder die Sulfate der Alkalien leicht durch Zusatz der entsprechenden Säure erhalten.

A. Versuche über die Beständigkeit der Chloride und Sulfate von Lithium, Natrium und Kalium gegen höhere Temperaturen und Feuchtigkeitsaufnahme.

Als Präparate für die nachfolgenden Untersuchungen wurden verwendet:

Kaliumchlorid, Natriumchlorid } Merck p. a.; sie erwiesen sich als trocken.

Lithiumcarbonat Merck, reinst; vor der Verwendung bei 110° zur Konstanz getrocknet.

Schwefelsäure Merck p. a. für forensische Zwecke; die Säure wurde auf ihre Reinheit geprüft, indem 1 ccm derselben in einem gewogenen Platintiegel abgeraucht und dieser dann bei einer Temperatur von ungefähr 700° geglüht wurde; der erkaltete Tiegel wurde gewogen, es war keine Gewichtszunahme festzustellen.

Die Versuche wurden zunächst als Makrobestimmungen ausgeführt, um dann teilweise als Mikroversuche wiederholt zu werden. Die ein-

zelnen Salze wurden unter den gleichen Temperatur- und sonstigen Bedingungen untersucht, da bei Summenbestimmungen die Salze zwangsläufig den gleichen Bedingungen ausgesetzt sind. Sämtliche Versuche wurden in Platintiegeln vorgenommen.

a) Makroanalytische Untersuchung der Chloride.

Lithiumchlorid.

0,6575 g bei 110° getrocknetes Li_2CO_3, entsprechend LiCl... 0,7547 g, wurden im Platintiegel mit Wasser überschichtet, um ein eventuelles Verspritzen bei der Umsetzung zu vermeiden. Dann wurde HCl zugegeben, die Lösung am Wasserbad eingedampft und das Chlorid nach 4stündigem Trocknen bei 150° und Erkalten im Exsiccator gewogen ..... 0,7530 g.

Die zweite Wägung wurde vorgenommen, nachdem das Salz 15 Minuten der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt war und ergab..... 0,7585 g.

Nach einer weiteren Stunde offenen Stehens an der Waage wurde das Gewicht neuerdings überprüft..... 0,7701 g.

Nach weiteren 19 Stunden unter denselben Bedingungen ergab die Wägung das Gewicht von..... 0,9506 g.

Das LiCl hatte demnach in 15 Minuten 0,0055 g oder 0,73% seines Gewichtes zugenommen. Bei der neuerlichen Überprüfung des Gewichtes nach 1 Stunde und 15 Minuten war eine Steigerung desselben bereits um 0,0171 g oder 2,27% festzustellen. In der Zeit von ungefähr 20 Stunden, die zwischen der ersten und letzten Wägung lagen, hatte die untersuchte Substanzmenge 0,1976 g oder 26.24% ihres Eigengewichtes infolge der Feuchtigkeit der Zimmerluft zugenommen.

Eine neuerliche Trocknung bei der Temperatur von 150° ergab wieder das ursprüngliche Gewicht von..... 0,7530 g.

Nun wurde 3 Stunden im elektrischen Ofen auf 200° erhitzt und nach Erkalten im Exsiccator gewogen ..... 0,7518 g,

nach weiterem 15stündigen Trocknen bei 200° und Erkalten im Exsiccator ..... 0,7515 g.

Das Lithiumchlorid ist also sowohl bei 150° wie auch bei 200° vollkommen beständig. Auf eine Überprüfung bei höheren Temperaturen wurde verzichtet, da einerseits Natrium- und Kaliumchlorid bei 200° ebenfalls konstant sind, andererseits Lithiumchlorid bei höheren Temperaturen sich nach Literaturangaben (vgl. in *Gmelins* Handbuch) bereits teilweise verflüchtigt. Die Fähigkeit zur Wasseraufnahme aus der Luft ist bei Lithiumchlorid so stark, daß es sowohl bei Makro- wie bei Mikrobestimmungen als Wägungsform nicht in Betracht kommt.

Natriumchlorid.

Einwaage von lufttrockenem NaCl..... 1,4536 g.

Die Substanz wurde 3 Stunden lang bei einer Temperatur von 150° getrocknet und sodann im Exsiccator zur Waage gebracht und gewogen ..... 1,4529 g.

Nach 18stündigem Verweilen an der Waage wurde die Wägung wiederholt ..... 1,4532 g.

Das Gewicht der Substanz vermehrte sich demnach während 18stündiger Einwirkung der Luftfeuchtigkeit um bloß 0,0003 g.

Anschließend wurde dieselbe Substanz 4 Stunden auf 200° erhitzt und gewogen ..... 1,4526 g.

Die in diesem Wert aufscheinende Abnahme von 0,0003 g ist so gering, daß sie gegenüber der Größe des Gesamtgewichtes überhaupt nicht von Bedeutung ist.

Natriumchlorid ist demnach sowohl bei 150° wie bei 200° vollkommen beständig und nimmt auch bei vielstündigem Stehen an der Zimmerluft merkliche Mengen Feuchtigkeit nicht auf.

Kaliumchlorid.

Einwaage von lufttrockenem KCl ..... 1,0016 g.

Die Substanz wurde 3 Stunden bei einer Temperatur von 150° getrocknet, im Exsiccator zur Waage gebracht und gewogen .... 1,0013 g.

Nach 18stündigem Verweilen im Waaggehäuse wurde wieder eine Wägung vorgenommen ..... 1,0013 g.

Es war also während der Zeit von 18 Stunden keine Gewichtsvermehrung durch Wasseraufnahme festzustellen.

Hierauf wurde dieselbe Substanz 4 Stunden auf 200° erhitzt und sodann gewogen ..... 1,0005 g.

Die Abnahme des Gewichtes betrug bloß 0,0008 g, was praktisch bei der verhältnismäßig großen Substanzmenge wohl belanglos ist.

Auch die Untersuchung des Kaliumchlorids zeigt seine Beständigkeit bei den Temperaturen von 150° und 200°. Die Fähigkeit dieses Salzes zur Aufnahme der Luftfeuchtigkeit ist ebenfalls derart gering, daß sie in der Versuchszeit überhaupt nicht bemerkbar war.

b) Makroanalytische Untersuchung der Sulfate.

Zu den Untersuchungen wurde jeweils in einem vorher gewogenen Platintiegel eine bestimmte Menge von bei 110° getrocknetem Natriumchlorid, Kaliumchlorid oder Lithiumcarbonat eingewogen. Um ein Verspritzen der Substanz bei der Überführung in das Sulfat möglichst zu vermeiden, wurden die Chloride in wenig Wasser gelöst, das Lithiumcarbonat mit Wasser überschichtet und dann erst die nötige Menge Schwefelsäure tropfenweise zugegeben. Das Wasser wurde am Wasserbad weitgehend abgedampft. Durch Zugabe von einigen Tropfen konz. Schwefelsäure wurde der Wassergehalt der Schwefelsäure so weit herabgedrückt, daß beim nachfolgenden Abrauchen der Säure mit dem Teclu-Brenner keine Verluste entstehen konnten. Hierauf wurde bis zur beginnenden Zersetzung des gebildeten Pyrosulfates erhitzt und die Substanz im elektrischen Ofen bei einer Temperatur von etwa 700° bis zur völligen Bildung des Sulfates geglüht. Die Temperatur des elektrischen Ofens war vorher mittels Thermoelementes zu 690° gemessen worden; erfahrungsgemäß sind diese Temperaturangaben mit $\pm 10^0$ reproduzierbar. Die Glühdauer betrug bei den Makrobestimmungen ungefähr 2 bis 3 Stunden.

Werden, wie bei den Makrobestimmungen, größere Mengen Sulfate geglüht, so ist es notwendig, den elektrischen Ofen langsam auf die erforderliche Temperatur zu bringen, um ein Aufblähen und Übersteigen der Substanz, insbesondere des Kaliumsulfates, über die Tiegelränder zu vermeiden. Der Tiegel mit den Sulfaten wurde an der Luft rasch abgekühlt, indem er noch glühend aus dem elektrischen Ofen genommen und auf einen Kupferblock gestellt wurde. Nach 25 bis 30 Minuten konnte bereits gewogen werden. Anschließend an die erste Wägung, die ein Urteil über die Vollständigkeit der Überführung in das Sulfat gestattete, wurden zur Untersuchung der Wasseraufnahme aus der Luft die Substanzen in dem Waaggehäuse offen stehen gelassen und von Zeit zu Zeit die Gewichtszunahme, entsprechend der Wasseraufnahme, bestimmt.

Es bestanden berechtigte Bedenken, daß unter den angegebenen Versuchsbedingungen eine vollständige Überführung der Pyrosulfate in die Sulfate erzielt wird. Nach gebräuchlichen Analysenvorschriften pflegt man diese Überführung durch ein- oder mehrmaliges Abrauchen mit Ammoncarbonat zu vervollständigen. Wir überzeugten uns nach Abschluß unserer Versuchsreihen in jedem der folgenden Fälle durch Lösen in doppelt destilliertem Wasser und Prüfung mit Methylorange davon, daß die Sulfate vollkommen neutral geworden waren, ein Abrauchen mit Ammoncarbonat sich also erübrigte.

Lithiumsulfat.

Die Einwaage von 0,3985 g Li_2CO_3 entspricht Li_2SO_4..... 0,5930 g.
Nach der Überführung in das Sulfat war das Gewicht..... 0,5906 g.
Die zweite Wägung wurde bereits nach $^1/_2$ Stunde vorgenommen, weil wegen der größeren Neigung der Lithiumsalze zur Wasseraufnahme aus der Luft angenommen wurde, daß die Gewichtsänderung eine raschere sein wird. Tatsächlich war aber durch die Wasseraufnahme das Gewicht in so geringem Maße geändert worden, daß dies bei der Wägung nicht in Erscheinung trat..... 0,5906 g.
Nach 20 Stunden ergab die Wägung..... 0,5914 g, was einer Zunahme von bloß 0,0008 g entspricht.
So wie die anderen Sulfate wurde auch das Lithiumsulfat einer Untersuchung der Flüchtigkeit bei der Temperatur von 700° unterworfen; nach zweistündigem Erhitzen wurde die Substanz erneut auf die Waage gebracht und zeigte das gleiche Gewicht wie bei der ersten Wägung..... 0,5906 g.

Das Lithiumsulfat ist also bei einer Temperatur von 700° vollständig glühbeständig und als nicht hygroskopisch zu bezeichnen.

Natriumsulfat.

Die Einwaage von 0,6666 g NaCl entspricht Na_2SO_4..... 0,8099 g.
Nach der Umwandlung in das Sulfat bei 700° ergab die Wägung 0,8084 g.
Nachdem die Substanz 2 Stunden der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt war, wurde das Gewicht nachgeprüft, welches unverändert geblieben war..... 0,8084 g.

Bei Überführung in das Sulfat und Glühen bei 700° wird demnach die richtige Menge Natriumsulfat erhalten, woraus seine Beständigkeit bei dieser Temperatur hervorgeht. Durch die letzte Wägung wird gezeigt, daß das Natriumsulfat absolut nicht hygroskopisch ist. Im übrigen wurde hier auf die Ausführung einer längeren Versuchsreihe verzichtet, da inzwischen eingehende Mikroversuche die Eignung des Natriumsulfats als Wägungsform weitestgehend bewiesen hatten (s. dort).

Kaliumsulfat.

Die Einwaage von 0,4994 g KCl entspricht K_2SO_4 ..... 0,5836 g.
Nach der Überführung in das Sulfat war das tatsächliche Gewicht ..... 0,5806 g.
Nach 20 Stunden wurde die Wägung wiederholt ..... 0,5805 g.
Um die Flüchtigkeit des K_2SO_4 bei der Temperatur von 700° zu ermitteln, wurde die Substanz einer weiteren einstündigen Erhitzung im elektrischen Ofen unterworfen; die nachfolgende Wägung zeigte ihre Gewichtskonstanz ..... 0,5805 g.

Die Untersuchung des Kaliumsulfats zeigte dessen Beständigkeit bei der Temperatur von 700° und dessen geringe Neigung zur Wasseraufnahme.

Die Werte aller drei Versuchsreihen zeigen eine ganz unerwartet geringe Neigung der Sulfate von Lithium, Natrium und Kalium zur Wasseraufnahme aus der Luft. Selbst das Lithiumsulfat zeigte nach einer 20stündigen Einwirkung der Luftfeuchtigkeit nur eine Zunahme von 0,13% seines Gewichtes, während die beiden anderen Sulfate in dieser Zeit ihr Gewicht nicht veränderten. Auch die Einheitlichkeit der Salze ist praktisch gewährleistet, wenn die Temperatur von ungefähr 700° beim Glühen eingehalten wird. Die Lösung der so erhaltenen Salze reagiert völlig neutral, wie Versuche mit Methylorange zeigten. Zusammenfassend läßt sich aus unseren Resultaten der Schluß ziehen, daß sich alle drei Sulfate als Wägungsform sehr gut eignen, wenn man vorher bei 700° geglüht hat.

c) Mikroanalytische Untersuchung der Sulfate.

Die Überführung von Natriumchlorid, Kaliumchlorid und Lithiumcarbonat in die entsprechenden Sulfate erfolgte bei den mikroanalytischen Versuchen durch Abrauchen einer bestimmten Menge mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure in einem vorher gewogenen, dünnwandigen Platintiegel von zirka 4 cm Höhe und rund 11 g Gewicht. Das Abrauchen wurde mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure wiederholt, um eine vollständige Umsetzung zu gewährleisten. Hierauf wurde im elektrischen Ofen bei einer Temperatur von ungefähr 700° 45 bis 60 Minuten lang geglüht, rasch an der Luft auf dem Kupferblock abgekühlt und auf die Mikrowaage gebracht. In bestimmten Zeitabständen wurde das Gewicht fest-

gestellt. Dieser Gang der Untersuchung wurde bei allen drei Alkalisulfaten in genau gleicher Weise eingehalten.

Lithiumsulfat.

Die Einwaage von 9,785 mg Li_2CO_3 entspricht Li_2SO_4..... 14,562 mg.
Die erste Wägung nach der Überführung in das Sulfat ergab 14,556 mg.
Nach 4stündigem Stehen an der Luft war das Gewicht..... 14,567 mg, was einer Zunahme von nur 11 γ oder 0,07% entspricht.
Selbst nach weiteren 17 Stunden war das Gewicht des Lithiumsulfats erst auf ..... 14,589 mg gestiegen.
Die Gewichtszunahme in der Gesamtzeit von 21 Stunden betrug demnach 33 γ oder 0,21% des Gewichtes.

Natriumsulfat.

Die Einwaage von 10,919 mg NaCl entspricht Na_2SO_4..... 13,268 mg.
Nachdem das NaCl mit H_2SO_4 abgeraucht worden war, wurde 45 Minuten bei 700° geglüht und hernach gewogen..... 13,268 mg.
Nach 45 Minuten offenen Stehens an der Luft erfolgte die zweite Wägung.....13,260 mg.[1]
Nachdem das untersuchte Na_2SO_4 weitere 18 Stunden der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt war, wurde das Gewicht erneut kontrolliert, und es ergab sich .....13,270 mg.

Selbst nach 63 Stunden, nach welcher Zeit noch eine Wägung erfolgte, war die Gewichtszunahme bloß 0,25% des Gewichtes. Eine so lange Untersuchungszeit der Feuchtigkeitsaufnahme aus der Luft hat für die Beurteilung der Eignung einer Substanz als mikroanalytische Wägungsform direkt keine Bedeutung, da hierfür im allgemeinen das Verhalten in der ersten Stunde entscheidend ist; doch ist die Geringfügigkeit der Gewichtszunahme in der langen Zeit bemerkenswert.

Zur Untersuchung der Flüchtigkeit von Na_2SO_4 bei höheren Temperaturen wurde eine Substanzmenge, die bei einer Temperatur von 700° geglüht ein konstantes Gewicht von ..... 12,117 mg hatte, im elektrischen Ofen bei einer Temperatur von 810° 45 Minuten lang geglüht. Die darauffolgende Wägung ergab..... 12,062 mg, was bereits eine nicht zu vernachlässigende Abnahme von 0,46% bedeutet.

Kaliumsulfat.

Die Einwaage von 15,910 mg KCl entspricht K_2SO_4..... 18,593 mg.
Nach der Überführung in das Sulfat war das Gewicht..... 18,567 mg.
Die Wägung wurde nach 4stündigem Einwirken der Luftfeuchtigkeit wiederholt und ergab..... 18,570 mg.
Nach weiteren 17 Stunden war das Gewicht..... 18,577 mg.
Die Gewichtszunahme durch Wasseraufnahme aus der Luft betrug also in der Zeit von 22 Stunden nur 10 γ, was kaum den Wägefehlerbereich einer normalen Mikroanalyse überschreitet.

---

[1] Dieses gegenüber der ersten Wägung um 8 γ verminderte Gewicht, das übrigens noch im Fehlerbereich der Mikrowägung liegt, erklärt sich vielleicht aus einer nicht vollständigen Temperaturangleichung vor der ersten Wägung, da diese stets möglichst bald vorgenommen wurde.

Die angeführten Mikroversuche bestätigten die bereits nach den Makroversuchen erwartete Eignung der Sulfate von Lithium, Natrium und Kalium als mikroanalytische Wägungform vollständig. Besonders sei hier auch noch auf die gute Übereinstimmung der gefundenen und errechneten Sulfatwerte hingewiesen.

d) Versuchsergebnisse über die Wägungsform der untersuchten Alkalimetalle.

Will man Lithium, Natrium und Kalium einzeln oder in Gemischen als Chloride zur Wägung bringen, so hat man die Salze vorher auf die Temperatur von 200° zu erhitzen. Bei dieser Temperatur sind alle drei Salze noch vollkommen beständig. Natriumchlorid und Kaliumchlorid sind außerdem nicht hygroskopisch und würden sich demnach auch als Mikrowägungsform eignen. Lithiumchlorid dagegen nimmt sehr rasch Feuchtigkeit aus der Zimmerluft auf. Gemische, die viel Lithiumchlorid enthalten, sind daher unter den Bedingungen der Mikroanalyse, bei der die Verwendung des Exsiccators ausgeschaltet ist, zur Wägung ungeeignet. Eine Makrowägung, bei der das Erkalten im Exsiccator erfolgt, dürfte unter Berücksichtigung dieses Umstandes möglich sein.

Will man die genannten Alkalien als Sulfate zur Wägung bringen, und dies wird im Mikroverfahren immer dann nötig sein, wenn nennenswerte Mengen Lithium zugegen sind, so hat man die Salze nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure bei der Temperatur von ungefähr 700° zu glühen. *Bei 700° ist keines der genannten Alkalisulfate merklich flüchtig und eine rasche und gleichmäßige Überführung in die neutralen Sulfate ist gewährleistet.* Die Anwendung von Ammoncarbonat, wie sie in den Handbüchern und im Schrifttum der analytischen Chemie gefordert wird, ist demnach überflüssig, wenn man die oben angeführten Bedingungen einhält.

B. Arbeitsgang für die Mikrobestimmung der Alkaliensumme in Mineralwässern.

Zur mikroanalytischen Summenbestimmung der Alkalien in Mineralwässern genügen je nach deren Alkaligehalt wenige Kubikzentimeter. Zwecks Enfernung sämtlicher Begleitstoffe der Alkalien muß zuerst die Kieselsäure durch Abrauchen mit Salzsäure abgeschieden werden. Dann werden alle anderen Ionen durch Kochen mit Calciumhydroxyd abgetrennt und nach Entfernung des Calciums, durch Fällung als Carbonat und dann zur Vollständigkeit als Oxalat, die Alkalien durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Glühen bei ungefähr 700° in die Sulfate übergeführt. Diese werden auf der Mikrowaage im Platintiegel gewogen.

Hervorgehoben sei, daß diese Analyse in etwa 6 Stunden ausgeführt werden kann, was bei ungefähr gleicher Analysengenauigkeit eine bedeutende Zeitersparnis gegenüber der Makroanalyse bedeutet.

Beispiel:

Auf Grund der Resultate der vorausgegangenen Versuche wurden Summenbestimmungen der Alkalien aus einem Mineralwasser vorgenommen. Als Analysenmaterial diente das Wasser des „Thalheimer Schloßbrunn" in Obersteiermark, dessen Zusammensetzung durch Analysen von *A. Franke* und *R. Dworzak* bekannt ist.

Um von vornherein möglichst alle Fehlerquellen auszuschalten, wurde bei diesen Analysen doppelt destilliertes Wasser verwendet, da sich gezeigt hatte, daß das einmal destillierte Wasser noch zuviel gelöste Stoffe enthalten kann. Weiters wurde der verwendete Kalk durch einen Blindversuch auf seinen Alkaligehalt geprüft und dieser bei den Bestimmungen abgerechnet.

Ausführung der Analysen.

Für jede Bestimmung wurden 5 ccm Mineralwasser in einen Platintiegel pipettiert und SiO_2 durch Abrauchen mit konz. HCl abgeschieden. Unterdessen wurden 0,14 g von im elektrischen Ofen frisch geglühtem CaO in einer Platinschale von 8 cm Durchmesser mit ungefähr 10 ccm H_2O zu Kalkmilch angerührt. Nun wurde der Abdampfrückstand mit 3—4 ccm H_2O versetzt und die Lösung durch ein Platintauchfilter (*Emich*sches Platinfilterstäbchen) direkt in die Kalkmilch gebracht. Der darauffolgende Vorgang ist der wichtigste und entscheidende für das Gelingen der Analyse. Um sämtliche Begleit-Ionen der Alkalien, insbesondere das Magnesium, entfernen zu können, muß die $Ca(OH)_2$-haltige Lösung ungefähr 20—30 Minuten gekocht werden, wobei die Flüssigkeitsmenge bis auf ein Drittel oder Viertel der ursprünglich vorhandenen abnimmt. Auch ist die Menge des verwendeten CaO so zu wählen, daß sie einerseits zur Fällung sämtlicher Begleit-Ionen ausreicht, anderseits durch den Überschuß noch ein annähernd gesättigtes Kalkwasser zurückbleibt. Die Lösung wurde nun mittels Platintauchfilters in eine andere Platinschale filtriert und sodann das Calcium mittels $(NH_4)_2CO_3$ aus ammoniakalischer Lösung gefällt. Das entstandene $CaCO_3$ wurde durch ein Platintauchfilter von der Lösung getrennt, die in einer Platinschale eingedampft wurde, um das überschüssig zugesetzte $(NH_4)_2CO_3$ vorsichtig abzurauchen. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und in der Lösung der letzte Rest von noch zurückgebliebenem Calcium durch Zusatz von wenig $(NH_4)_2C_2O_4$ gefällt. Die Lösung wurde neuerlich durch ein Platintauchfilter in eine Platinschale filtriert, eingedampft und die NH_4-Salze entfernt. Nun wurde das letztemal mit Wasser aufgenommen und wieder durch ein Platintauchfilter in einen gewogenen Platintiegel filtriert. Die Lösung wurde nach Zusatz von einigen Tropfen H_2SO_4 auf dem Wasserbad soweit als möglich eingedampft und darauf die überschüssige Säure abgeraucht. Nachdem die Alkalisulfate im elektrischen Ofen bei einer Temperatur von ungefähr 700° geglüht worden waren, wurde ihr Gewicht auf der Mikrowaage bestimmt. Die erhaltenen Werte wurden durch Abzug von 24 γ korrigiert, was dem Alkaligehalt des verwendeten Calciumhydroxyds entspricht.

Prüfung des Calciumoxyds.

Für die Bestimmung des Alkaligehaltes des verwendeten CaO wurden 13,8921 g, welche vorher im elektrischen Ofen bei einer Temperatur von rund 1000° geglüht worden waren, eingewogen. In einer großen Porzellanschale wurde das CaO vorsichtig mit 500 ccm H_2O versetzt, gründlich gerührt und

nach einer halben Stunde die von der Reaktion noch warme Lösung durch eine große Sinterplatte filtriert. Das Filtrat wurde in einer großen Platinschale auf dem Wasserbad eingeengt und das gelöste $Ca(OH)_2$ mit $(NH_4)_2CO_3$ in ammoniakalischer Lösung ausgefällt und filtriert. Das Filtrat wurde bis auf wenige Kubikzentimeter eingeengt und das restliche Calcium mit $(NH_4)_2C_2O_4$ gefällt und filtriert. Diese Fällung wurde wiederholt, nachdem inzwischen die NH_4-Salze abgeraucht worden waren. Nach Wiederholung des Abrauchens wurde der Rückstand mit Wasser aufgenommen und in einen gewogenen Platintiegel filtriert, eingedampft und mit H_2SO_4 abgeraucht. Die Sulfate wurden bei 700° geglüht und ihr Gewicht auf der Mikrowaage zu 2,539 mg bestimmt. Diese Sulfate wurden nun mit H_2O ausgezogen und die Lösung in einen gewogenen Platintiegel filtriert, am Wasserbad eingedampft und der Rückstand bei 110° getrocknet und gewogen. Die wasserlöslichen Sulfate hatten ein Gewicht von 2,384 mg, sodaß sich der in Wasser unlösliche Anteil mit einem Gewicht von 0,138 mg ergibt. Die wasserlöslichen Sulfate wurden nun in einem gewogenen Mikrofilterbecher mit Pikrolonsäure versetzt, um vielleicht noch vorhandenes Calcium bestimmen zu können, doch wurde kein Niederschlag mehr erzielt, so daß der Wert dieser wasserlöslichen Sulfate als das Gewicht der im CaO enthaltenen Alkalien als Sulfate zu bezeichnen ist. Es enthielten demnach 10 g CaO 1,716 mg Alkalien als Sulfate.

Analysenresultate.

Im nachfolgenden sind die bei den Mikroanalysen erhaltenen Gewichte und deren Abweichungen vom Mittelwert der Makrobestimmung angegeben:

Tabelle I.

Makrowert mg	Mikrowerte		Differenz %
	mg	% des Makrowertes	
5,358	5,386	100,52	+ 0,52
	5,358	100,00	± 0,00
	5,311	99,12	− 0,88
	5,375	100,32	+ 0,32

Der angegebene Makrowert ist der aus der Analyse von *Franke* und *Dworzak* berechnete Wert für die Summe von Lithium, Natrium und Kalium als Sulfate.

II. Die mikrogravimetrische Bestimmung des Natriums als Natrium-Magnesium-Uranylacetat.

Von den Methoden zur direkten Bestimmung des Natriums ist die einzige, die praktische Bedeutung besitzt, die als Uranyltripelacetat mit Magnesium, Zink, Blei usw. Nach darüber vorliegenden systematischen Untersuchungen nimmt die Löslichkeit mit steigendem Atomgewicht des dritten Metalles ab, in gleichem Sinne aber auch die Spezifität der Fällung. Bei der Auswahl des geeignetsten Acetats mußte nicht nur auf die Un-

löslichkeit des erzeugten Niederschlages, sondern ganz besonders auch darauf geachtet werden, daß die Fällung weitestgehend spezifisch sei. Bei der Beurteilung der Tripelacetate nach diesen Gesichtspunkten war nur zwischen dem von *A. Blanchetière*[1] in die Analyse eingeführten Natrium-Magnesium-Uranylacetat und dem von *J. M. Kolthoff*[2] zuerst analytisch verwendeten Natrium-Zink-Uranyl-Acetat zu entscheiden. Da die analytischen Eigenschaften beider Salze ziemlich gleich sind, wurde dem Natrium-Magnesium-Uranyl-Acetat der Vorzug gegenüber dem Zink enthaltenden Salz gegeben, weil — besonders in Mineralwässern — Magnesium weitaus häufiger zugegen ist als Zink.

Die zweite grundlegende Frage betraf das zu verwendende Reagens. *Blanchetière* selbst verwendete ein rein wäßriges Reagens, während *E. Kahane*[3] in seinen Arbeiten ein wäßrig-alkoholisches angibt. Das wäßrige Reagens wäre vorzuziehen gewesen, weil das alkoholhaltige leichter Begleitstoffe, z. B. Gips, aus der Lösung fällen kann; wäßriges zeigt aber eine schwerwiegende Unzulänglichkeit. Denn zur vollständigen Ausfällung des Natriums ist das 20fache Volumen der Lösung an wäßrigem Reagens notwendig. Eine derart große Reagensmenge ist aber in der Regel wegen der Kleinheit der mikroanalytischen Gefäße unzulässig. Wollte man diese Schwierigkeit dadurch umgehen, daß man in konzentrierteren Lösungen arbeitet, so tritt die Folgeerscheinung der schlechteren Trennung von den Begleit-Ionen auf. Da bei Verwendung des alkoholischen Reagens nach *Kahane* diese wesentlichen Nachteile vermieden werden können, wurde dieses dem rein wäßrigen vorgezogen.

Die Prüfung der Bestimmung des Natriums als Tripelacetat auf ihre mikrogravimetrische Verwendbarkeit wurde zunächst an reinen Natriumsalzlösungen vorgenommen. Dabei zeigte sich, daß die Bestimmungen um so genauer wurden, je langsamer und in je größerer Verdünnung die Fällungen erfolgen. Das wurde erreicht, indem die gerade noch eine Fällung erzeugende Menge Reagens zugesetzt und für eine ungestörte Kristallisation gesorgt wurde. Die auf diese Weise erzielbare, sehr langsame Kristallisation bewirkt eine große Reinheit des Niederschlages und die Regelmäßigkeit und verhältnismäßig bedeutende Größe der Kristalle vermindert deren Wiederauflösung durch das Waschmittel. Wie schon *Kahane* bemerkte, ist nämlich der Niederschlag in Alkohol nicht ganz unlöslich, doch geht der Lösungsvorgang, besonders bei etwas größeren Kristallen, sehr langsam vor sich, sodaß daraus analytisch keine Schwierigkeit erwächst. (Vgl. unsere Löslichkeitsversuche!)

Bei der Bemessung der zur Fällung erforderlichen Reagensmenge ist sowohl die Menge des Natriums als auch das Volumen der Lösung zu

[1] *A. Blanchetière*: Bull. soc. chim. France (4), **33**, 807 (1923).
[2] *J. M. Kolthoff*: Ztschr. Analyt. Chem. **70**, 397 (1927).
[3] *E. Kahane*: Bull. soc. chim. France (4), **47**, 382 (1930).

beachten.[1] Bei unseren Untersuchungen über die Reagensmenge zur Mikrobestimmung des Natriums konnte vorerst die Angabe sämtlicher Autoren über die Unschädlichkeit eines Reagensüberschusses bestätigt werden. Die untere Grenze der Reagensmenge, die angewandt werden muß, ist nicht nur von der zu fällenden Natriummenge abhängig, sondern es muß nach der Fällung die Lösung noch eine Mindestkonzentration an Reagens enthalten, um eine quantitative Abscheidung zu gewährleisten. Die Beobachtung *Köglers* von der besonders *empfindlichen Temperaturabhängigkeit* der Fällung konnte keine Bestätigung finden.

Das Reagens ist als eine an Natrium-Magnesium-Uranyl-Acetat stets gesättigte Lösung anzusehen, da sich einige Zeit nach der Filtration bei der Herstellung ein Bodenkörper ausbildet, der aus dem Tripelacetat besteht, das aus dem Natrium der verwendeten Reagenzien und aus dem Glas des Aufbewahrungsgefäßes entsteht. Das Vorhandensein dieses Bodenkörpers, der sich gut absetzt und bei Gebrauch des Reagens nicht stört, ist die Gewähr für die Sättigung desselben an Tripelacetat bei jeder Temperatur des Arbeitszimmers. Kristallisationsverzögerungen können durch das ständige Vorhandensein von Kristallen nicht auftreten. Letztere können aber auch bei normalen Arbeitsverhältnissen bei Zusatz des Reagens zu einer Natriumlösung keine Vermehrung des Niederschlages ergeben, wie *Kögler* annimmt, da das Wasser der Lösung das Reagens stets verdünnt. Es bleibt also nicht nur im Reagens, sondern auch noch im Wasser der Lösung Tripelacetat gelöst, so daß sich das Lösungsvolumen bei einer Fällung für die betrachtete Substanzmenge stets vergrößert. Temperatureinflüsse auf die Fällung können sich daher nur dann geltend machen, wenn die Temperaturunterschiede sehr groß sind, was aber praktisch leicht zu vermeiden ist. Deshalb ist die Forderung nach absolut natriumfreien Reagenzien zur Bereitung des Fällungsmittels *nicht* berechtigt.

Über die Fällung des Natriums als Tripelacetat liegen zahlreiche Arbeiten vor. (Makro- und mikrogravimetrische, sedimentationsanalytische Bestimmungen, titrimetrische Bestimmung des zu U(IV) reduzierten Uranyls, kolorimetrische Bestimmung des Urans mit Ferrocyanid.) Diese Arbeiten behandeln auch spezielle, z. B. physiologische Anwendungen.

Die Angaben in der Literatur über die störenden Einflüsse von Begleitsubstanzen bei der Bestimmung des Natriums als Natrium-Magnesium-Uranyl-Acetat sind zum großen Teil einander widersprechend. Da aber die praktische Bedeutung der Methode wesentlich davon abhängt, daß das Natrium neben möglichst vielen anderen Ionen ohne vorherige Entfernung derselben richtig bestimmt werden kann, sollen im nachfolgenden die wichtigsten Angaben darüber in Kürze wiedergegeben werden:

[1] Diesbezüglich haben *Kahane* (loc. cit.) und *F. Kögler* (Angew. Chem. 48, 561 [1935]) Formeln angegeben, die bei unmittelbarer Anwendung zu Irrtümern Anlaß geben können.

Nach der Angabe *Blanchetières*[1] sollen NH_4^+-, K^+-, Mg^{++}- und Ca^{++}-Ionen auch in zehnfachem Überschuß nicht stören. Dagegen beeinflussen P_2O_5- sowie Ba^{++}- und Zn-Salze die Ergebnisse.

Weiland,[2] der auf der Methode von *Blanchetière* ein Verfahren zur Bestimmung kleiner Natriummengen aufbaute, gibt an, daß bei Anwesenheit von seltenen Erden, Cd^{++}-, Pb^{++}-, Ba^{++}-, Sr^{++}-, PO_4^{+++}- und AsO_4^{+++}-Ionen und „allen durch Acetat-Ion fällbaren Ionen" die direkte Bestimmung des Natriums nicht erfolgen darf.

Earl R. Caley und *W. C. Foulk*[3] geben als nicht störend NH_4^+-, Mg^{++}-, Fe^{+++}-, K^+-, und Erdalkali-Ionen bis zur fünfzehnfachen Menge des Natriums an. Dagegen verursacht Li^+ schon in kleinen Mengen Fehler. In einer späteren Veröffentlichung derselben Autoren[4] wird besonders hervorgehoben, daß Kalium erst bei 200—500fachem Überschuß positive Fehler bedingt.

Kahane[5] behauptet, NH_4^+-, Li^+-, Mg^{++}- und Ca^{++}-Ionen stören die Fällung nicht, K^+-Ionen erst in 10—100facher Menge des Natriums, Schwermetalle nur in großem Überschuß. In einer zweiten Veröffentlichung *Kahanes*[6] wird nochmals auf die störenden Einflüsse der verschiedenen Ionen eingegangen und festgestellt, daß mit seinem Reagens Kalium und Lithium nicht gefällt wird; als störend werden angegeben: Silber-, Quecksilber-, Antimon-, Phosphorsäure-, Arsensäure-, Oxalsäure- und Ferrocyanid-Ion und Fluorsilikate.

Alten und *Weiland*,[7] die das Verfahren von *Kahane* überprüften, bezeichneten bei Verwendung des *Kahane*schen Reagens als störend die Anwesenheit bereits geringer Mengen K^+-, NH_4^+- und Ba^{++}-Ion und Gips.

F. Kögler[8] fand bereits kleinste Mengen von Kalium als die Bestimmung störend, während NH_4^+-, Ca-, Fe- und Al-Salze selbst bei großem Überschuß keinen Einfluß auf die Genauigkeit der Werte ausüben. Ba-Salze verursachen erst bei mehr als zehnfachem, Sr-Salze erst bei mehr als 25fachem Überschuß größere Abweichungen. Als störend werden noch die Perchlorate einiger Metalle angegeben.

Nachdem wir uns an reinen Natriumsalzlösungen von der Brauchbarkeit der mikrogravimetrischen Fällung von Natrium-Magnesium-Uranyl-Acetat mit dem von *Kahane* angegebenen alkoholisch-wäßrigen Reagens überzeugt hatten, war es nötig, Klarheit über die Beeinflussung der Fällung durch andere Ionen, insbesondere Kalium- und Lithium-Ion, zu gewinnen. Im Hinblick auf die speziellen Verhältnisse bei der Mineralwasseranalyse war auf jene Ionen Rücksicht zu nehmen, die im allgemeinen in Mineralwässern vorkommen und mengenmäßig neben dem Natrium von Bedeutung sind. Es zeigte sich, daß die Beeinflussung der Abscheidung des Tripelsalzes unter anderem von den Fällungsbedingungen abhängt. Der Niederschlag hat die Neigung, bei seinem Ent-

[1] *A. Blanchetière*: Bull. Soc. chim. France (4), **33**, 807 (1923).
[2] *H. Weiland*: Mitt. Kali-Forschungs Anst. **47**, 21 (1927).
[3] *E. R. Caley* u. *W. C. Foulk*: Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 1664 (1929).
[4] *E. R. Caley* u. *W. C. Foulk*: Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 432 (1932).
[5] *E. Kahane*: Bull. Soc. chim. France (4), **47**, 382 (1930).
[6] *E. Kahane*: Bull. Soc. chim. France (4), **53**, 555 (1933).
[7] *F. Alten* u. *H. Weiland*: Mitt. Kali-Forschungs Anst. **75**, 11 (1933).
[8] *F. Kögler*: Angew. Chem. **48**, 561 (1935).

stehen fremde Stoffe mitzufällen, wodurch zu hohe Werte erhalten werden. Dies ist jedenfalls einer der wichtigsten Gründe für die Störung durch Fremdstoffe, und die verschiedenen Literaturangaben über die Störung der Fällung durch Begleit-Ionen sind offenbar auf die verschiedene Arbeitsweise der Autoren und zum Teil auf die verschiedene Gesamtkonzentration der Lösungen zurückzuführen. Weitgehend verhindert werden kann die Störung durch eine langsame, ungestörte Kristallisation, die erreicht wird, wenn zunächst das Reagens in möglichst geringem Überschuß zugesetzt wird. Außerdem entstehen dabei verhältnismäßig große Kristalle, die sich ohne Verluste durch das Waschmittel gut reinigen lassen.

A. Löslichkeit von Natrium-Magnesium-Uranyl-Acetat in Alkohol.

Um die verschiedenen Angaben über die Löslichkeit des Tripelsalzes in Alkohol zu klären, wurden zunächst Versuche in dieser Richtung unternommen.

Eine genügende Menge des Niederschlages, der von mehreren Fällungen stammte, wurde in einem mit Schliffstopfen verschließbaren Kolben mit soviel Alkohol versetzt, daß stets Bodenkörper vorhanden war. Der Kolben wurde sodann 18 Stunden auf der Schüttelmaschine bewegt. Der nach dieser Zeit nicht gelöste Teil des Natrium-Magnesium-Uranyl-Acetats wurde abfiltriert und aus der klaren alkoholischen Lösung 10 ccm herauspipettiert. Diese wurden am Wasserbad in einem vorher gewogenen Platintiegel zur Trockne eingedampft und der Rückstand gewogen. In 10 ccm Alkohol hatten sich in der Zeit von 18 Stunden 1,663 mg Natrium-Magnesium-Uranyl-Acetat gelöst.

Dieser Betrag entspricht einer Löslichkeit des Niederschlages von 1 : 6013.

Durch weitere Versuche konnte aber die Feststellung *Kahanes*, daß sich der Niederschlag in Alkohol sehr langsam löst, bestätigt werden. Zu der praktisch ausreichenden Reinigung des Niederschlages in einem Jenaer Mikrofilterbecher sind ungefähr 3 ccm Alkohol nötig, die man in Teilen von ungefähr $^1/_2$ ccm verwendet. Diese Menge und, wie Versuche zeigten, auch 10 ccm Alkohol bewirken in der kurzen Zeit der Einwirkung auf den Niederschlag praktisch keine merkliche Verminderung desselben, wenn die Kristalle eine genügende Größe besitzen. Auch konnte keine Reduktionswirkung des Alkohols (*Kögler*) auf das Tripelsalz festgestellt werden.

B. Fällung von Natrium-Magnesium-Uranyl-Acetat in reinen Natriumsalzlösungen.

Zu den Natriumbestimmungen aus reinen Salzlösungen wurden gestellte Natriumchlorid- und Natriumsulfatlösungen verwendet. Als

Reagens wurde das von *Kahane* angegebene alkoholisch-wäßrige benützt, dessen Zusammensetzung und Bereitung hier nochmals wiedergegeben sei:

32 g Uranylacetat (kristallisiert) und 100 g Magnesiumacetat werden unter Zusatz von 20 ccm Essigsäure in einem Gemisch von 500 ccm Alkohol und 300 ccm Wasser auf dem Wasserbad gelöst und erkalten gelassen. Die Lösung wird mit Wasser auf 1000 ccm aufgefüllt und nach 48 Stunden filtriert.

Wie auch schon *Kahane* betont, ist das Reagens lichtempfindlich, da in Gegenwart von Uranylsalzen die im Reagens befindliche Essigsäure durch das Sonnenlicht in Aethan und Kohlendioxyd zersetzt werden soll, während das Uranylsalz selbst zu grünem Uranosalz reduziert wird. Sollte das Reagens durch Belichtung grün geworden sein, so ist es zu verwerfen, da das reduzierte Uran bei der Fällung unrichtige Resultate liefert. Ein in dem Reagens ausgefallener Niederschlag von Natrium-Magnesium-Uranyl-Acetat ist, wenn er sich als Bodenkörper abgesetzt hat, nicht bedenklich. Die Fällung nehme man nicht in direktem Sonnenlicht vor und stelle die Gefäße zur Ablagerung des Niederschlages unter einen für Sonnenlicht undurchlässigen Behälter.

Für die Berechnung der anzuwendenden Reagensmenge, die zur sicheren, vollständigen Ausfällung des Natriums notwendig ist, ergaben unsere Versuche das 7- bis 8fache des auf Natrium bzw. Uranylacetat errechneten Volumens, jedoch wenigstens das doppelte Volumen der Lösung, aus der die Fällung erfolgt. Die günstigste Konzentration der zu fällenden Lösung liegt zwischen 0,3 und 0,025 mg Na pro Kubikzentimeter.

Für 1 mg Na sind zur Fällung theoretisch 1,588 ccm Reagens nötig, mit dem oben vorgesehenen Überschuß sind rund 12 ccm Reagens anzuwenden. Für eine Na-Konzentration von zirka 0,17 mg Na im Kubikzentimeter werden demnach die beiden Forderungen identisch, d. h. es sind nach jeder der beiden Berechnungsarten für 1 ccm dieser Lösung 2 ccm Reagens anzuwenden. Bei größeren Na-Konzentrationen wird sich der Zusatz nach dem zu fällenden Na, bei kleineren Konzentrationen nach dem Volumen der zu fällenden Lösung zu richten haben.

Ist die Na-Konzentration höher als etwa 0,3 mg pro Kubikzentimeter, dann werden die zu ihrer Fällung notwendigen Reagensmengen so groß, daß leicht Störungen durch Mitfallen von Begleitstoffen infolge der hohen Alkoholkonzentration auftreten können. Bei Lösungen unter 0,025 mg Na pro Kubikzentimeter kann unter Umständen das doppelte Lösungsvolumen an Reagens zu wenig sein, um die Fällung vollständig zu machen. Mit der Feststellung des in einem solchen Falle nötigen Reagensüberschusses haben wir uns nicht befaßt, da derartige Bestimmungen, insbesondere bei der Mineralwasseranalyse, praktisch kaum in Betracht kommen.

Sollen gänzlich unbekannte Natriummengen bestimmt werden, so ist es vorteilhaft, durch einen orientierenden Versuch mit einem größeren Reagensüberschuß die annähernde Natriummenge zu ermitteln und den so gefundenen Wert der Bemessung der Reagensmenge zugrunde zu legen.

Die zur völligen Abscheidung des Tripelsalzes maximal erforderliche Zeit (Fällungsdauer) war länger als bei *Kahane*, da der gegenüber seinen Angaben geringere Reagensüberschuß ein langsameres Ausfallen des Niederschlages bewirkt. Für die vollständige und sichere Ausfällung des Natriums ist eine Fällungsdauer von 16 Stunden notwendig, weil

die oft auch schon in kürzeren Zeiten erzielten quantitativen Fällungen nicht immer reproduzierbar waren.

Die Niederschläge wurden zweimal mit Reagens gewaschen, wobei im wesentlichen die Begleitstoffe entfernt werden, dann vier- bis fünfmal mit jeweils wenig Alkohol zur Beseitigung des Reagens aus dem Fällungsgefäß.

Die Berechnung der im folgenden wiedergegebenen Versuche erfolgte mit dem von *Kahane* angegebenen Faktor, da er sich als der richtigste erwiesen hatte. *Kahane* gibt den Kristallwassergehalt des Niederschlages mit 8 Mol Wasser an und daher den Analysenfaktor mit 0,01500.

Im einzelnen wurden die Versuche folgendermaßen ausgeführt:

In einen vorher auf der Mikro- und mit Verschluß auch auf der Makrowaage gewogenen Jenaer Mikrofilterbecher wurden verschiedene Mengen reiner Natriumsalzlösungen von bekanntem Gehalt mit einer Mikrobürette eingemessen und, wieder verschlossen, auf der Makrowaage das genaue Gewicht der eingemessenen Lösung ermittelt.[1] Durch anschließendes Eindampfen der Lösung wurde die gewünschte Konzentration derselben hergestellt, in der die Fällung erfolgen sollte; dieses Konzentrieren geschah am besten auf dem *Reich*schen Wasserbad[2] in folgender Weise: Die Eingußöffnung des Filterbechers wurde mit einem Staubfilter verschlossen und das Absaugrohr an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen. Während mit der Pumpe voll gesaugt wurde, ließen wir einen gelinden Dampfstrahl aus dem Wasserbad um den Filterbecher spülen. Auf diese Weise ist es möglich, 1 ccm Wasser in ungefähr 10 Minuten wegzudampfen. Nun wurde mit der restlichen Flüssigkeit die an der Wand des Filterbechers auskristallisierte Substanz wieder in Lösung gebracht. Die Fällung wurde jeweils mit der der oben gegebenen Vorschrift entsprechenden Menge Reagens vorgenommen und rund 16 Stunden stehengelassen. Dann wurde filtriert, zweimal mit Reagens und 4—5mal mit Alkohol (zusammen ungefähr 3 ccm) gewaschen, bei 110° ungefähr 1 Stunde getrocknet und nach dem Erkalten und der üblichen äußeren Reinigung des Filterbechers auf der Mikrowaage ausgewogen.

Tabelle II. Natriumbestimmungen in reinen Natriumchloridlösungen.

ccm Lösung (vor der Fällung)	ccm Reagens	Natrium			Differenz %
		mg gegeben	mg gefunden	% gefunden	
1,0	2,0	0,02487	0,02504	100,66	+ 0,66
1,0	2,0	0,02498	0,02486	99,50	— 0,50
0,7	1,2	0,04993	0,04986	99,86	— 0,14
0,35	0,7	0,05000	0,05026	100,53	+ 0,53
0,35	0,7	0,05012	0,05010	99,96	— 0,04
0,35	0,7	0,04998	0,04971	99,46	— 0,54
0,35	0,7	0,04996	0,05010	100,28	+ 0,28
0,35	1,4	0,10035	0,09948	99,13	— 0,87

[1] Grund und genaue Beschreibung für dieses Verfahren siehe *R. Dworzak* und *W. Reich-Rohrwig*: Ztschr. analyt. Chem. **86**, 98 (1931). Unter „angewandt" sind die aus der Wägung ermittelten Zahlen angeführt.

[2] *W. Reich-Rohrwig*: Mikrochem. **12**, 189 (1932).

Die hier wiedergegebene Reihe von Versuchen gibt ein ausreichendes Bild über die Eignung der Natrium-Magnesium-Uranyl-Acetatfällung zur mikrogravimetrischen Bestimmung des Natriums. Die Versuche wurden nur bis zu einer Mindestkonzentration von ungefähr 25 γ Na im Kubikzentimeter verfolgt, doch soll damit nicht die Bestimmungsgrenze bezeichnet sein.

Tabelle III. Natriumbestimmungen in reinen Natriumchloridlösungen mit einem größeren Reagensüberschuß.

ccm Lösung (vor der Fällung)	ccm Reagens	Natrium			Differenz %
		mg gegeben	mg gefunden	% gefunden	
0,35	2,0	0,05010	0,05010	100,00	± 0,00
0,35	2,0	0,05013	0,04998	99,70	— 0,30
0,35	2,0	0,05007	0,04977	99,40	— 0,60
0,35	3,5	0,05002	0,05001	99,98	— 0,02
0,35	5,0	0,04995	0,04962	99,34	— 0,66

Durch diese Versuche wird die Unabhängigkeit des Ergebnisses der Natriumbestimmung aus reinen Natriumsalzlösungen von einem größeren Reagensüberschuß bewiesen; die Angaben *Kahanes* in dieser Beziehung wurden also bestätigt.

Natriumbestimmungen in reinen Natriumsulfatlösungen.

Besondere Bedeutung besitzen diese Versuche wegen der Möglichkeit der direkten Natriumfällung aus Alkaliensummenbestimmungen, die als Sulfate ausgewogen waren und wegen der direkten Fällbarkeit des Natriums in Mineralwässern, welche häufig Sulfat-Ion enthalten (vgl. den folgenden Absatz).

Tabelle IV.

ccm Lösung (vor der Fällung)	ccm Reagens	Natrium			Differenz %
		mg gegeben	mg gefunden	% gefunden	
0,5	1,3	0,09726	0,09777	100,53	+ 0,53
0,5	1,3	0,09711	0,09687	99,75	— 0,25
0,5	1,3	0,09712	0,09699	99,86	— 0,14

Die Werte zeigen, daß Natriumbestimmungen aus Sulfatlösungen mit befriedigenden Resultaten vorgenommen werden können. Wenn im entsprechenden Konzentrationsbereich gearbeitet wird, stört meist auch die Ausfällung anderer Sulfate, wie Gips usw., durch den Alkohol des Reagens nicht.

C. Untersuchungen über die Störung der Fällung des Natrium-Magnesium-Uranyl-Acetats durch verschiedene Begleit-Ionen.

Diese Versuche wurden so ausgeführt, daß zu einer reinen Natriumsalzlösung bekannten Gehaltes entsprechende Mengen Lösung derjenigen Stoffe zugesetzt wurden, deren Einfluß auf die Fällung zu ermitteln war. Aus dieser gemeinsamen Lösung wurde sodann das Natrium bestimmt. Auch hierbei wurde die in den Filterbecher eingemessene Natriumsalzlösung gewogen und das Gewicht der Lösung den Rechnungen zugrundegelegt. Der guten Vergleichbarkeit wegen wurde bei sämtlichen Versuchen die gleiche Lösung von 0,050 mg Na in 0,35 ccm Wasser angewendet und dementsprechend stets mit der gleichen Reagensmenge von 0,7 ccm gefällt. Nur bei der Prüfung des Einflusses der Kieselsäure mußte aus praktischen Gründen von dieser Regel abgewichen werden.

Die Zusätze der zu prüfenden Begleit-Ionen waren relativ zu den Natriummengen so gewählt, wie es uns den natürlichen Verhältnissen der gebräuchlichsten Mineralwassertypen zu entsprechen schien.

Im Folgenden sind die Resultate aller angestellten Versuche ohne Auswahl wiedergegeben. Unter den Konzentrations- und Fällungsverhältnissen unserer Versuche ergeben die überprüften Begleit-Ionen keine Fällung mit dem Reagens, werden aber bei der Abscheidung des Natriums unter Umständen teilweise mitgerissen.

Natriumbestimmung in Gegenwart von Kalium.

Es wurden einer NaCl-Lösung von bekanntem Gehalt verschiedene Mengen KCl in Lösung zugesetzt und untersucht, ob und bei welchem Verhältnis von Na : K es ein Gebiet gibt, in dem Natriumbestimmungen in Gegenwart von Kalium ausgeführt werden können. Bei sämtlichen Bestimmungen war das Volumen der Lösung, aus der die Fällung erfolgte, ungefähr 0,35 ccm und die verwendete Reagensmenge 0,7 ccm, die Fällungszeit 16 Stunden. Es wurden folgende Resultate erhalten:

Tabelle V.

Natrium			Differenz %	Na : K
mg gegeben	mg gefunden	% gefunden		
0,05003	0,06089	121,69	+ 21,69	1 : 8
0,04997	0,05292	105,90	+ 5,90	1 : 8
0,04998	0,05029	100,63	+ 0,63	1 : 2
0,05001	0,05015	100,27	+ 0,27	1 : 2
0,05006	0,05046	100,80	+ 0,80	1 : 1
0,05003	0,05004	100,02	+ 0,02	1 : 1
0,04998	0,04937	98,77	− 1,23	1 : 1
0,05003	0,05007	100,08	+ 0,08	1 : 1
0,04999	0,05004	100,10	+ 0,10	1 : 1

Die angeführten Werte zeigen deutlich, daß bei der Natriumfällung das Verhältnis Na : K sogar 1 : 2 sein kann, ohne das Resultat zu beeinträchtigen. Es ist allerdings notwendig, in nicht zu hohen Konzentrationen zu arbeiten, da sonst das nach dem Trocknen orangerote Uranyl-Kalium-Acetat mitgefällt werden könnte.[1] Ein ungünstigeres Verhältnis von Natrium zu Kalium dürfte nur bei wenigen natürlichen Mineralwässern vorkommen.

Natriumbestimmung in Gegenwart von Lithium.

Zu einer NaCl-Lösung von bekanntem Gehalt wurden wechselnde Zusätze an LiCl-Lösung gemacht und die Fällung in der schon geschilderten Weise vorgenommen. Bei allen Bestimmungen war das Volumen vor der Fällung zirka 0,35 ccm, der Reagenszusatz 0,7 ccm, die Fällungsdauer 16 Stunden.

Tabelle VI.

Natrium			Differenz %	Na : Li
mg gegeben	mg gefunden	% gefunden		
0,05002	0,05232	104,60	+ 4,60	1 : 4,5
0,05004	0,05147	102,85	+ 2,85	1 : 1,5
0,05019	0,05056	100,75	+ 0,75	1 : 1,5
0,05007	0,05026	100,39	+ 0,39	1 : 1
0,05008	0,05094	101,72	+ 1,72	1 : 1
0,05001	0,05069	101,35	+ 1,35	1 : 1
0,05007	0,05042	100,69	+ 0,69	1 : 1
0,04992	0,05018	100,51	+ 0,51	1 : 0,25
0,04999	0,05050	101,03	+ 1,03	1 : 0,25
0,04997	0,05029	100,65	+ 0,65	1 : 0,25
0,05002	0,05006	100,07	+ 0,07	1 : 0,25

Diese Analysen zeigen, daß die Störung der Natriumfällung durch Lithium viel größer ist als durch Kalium, doch bleiben die durch immerhin nennenswerte Lithiummengen verursachten Fehler in erträglichen Grenzen, so daß selbst bei Anwesenheit der gleichen Gewichtsmenge Lithium noch ziemlich befriedigende Resultate erzielt werden können. Ein so ungünstiges Verhältnis Na : Li dürfte aber bei natürlichen Mineralwässern selten vorliegen.

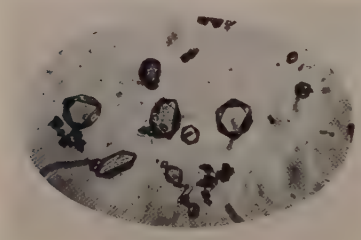


Abb. 1. Natrium-Magnesium-Uranyl-Acetat.

Die Mikrophotographien Abb. 1 bis 3 zeigen die typischen Kristallformen von Natrium-Magnesium-Uranyl-Acetat, Lithium-Magnesium-Uranyl-Acetat und Kalium-Uranyl-Acetat. Die Darstellung dieser Salze

[1] Vgl. die Kristallbilder und Beschreibung im folgenden Absatz.

erfolgte aus den reinen Salzlösungen der einzelnen Komponenten. Die mikroskopische Untersuchung eines bei einer Analyse erhaltenen Natrium-Magnesium-Uranyl-Acetatniederschlages läßt sofort erkennen, ob Kalium mit ausgefallen ist (was übrigens nur bei höheren Konzentrationen erfolgt), nicht aber ist eine mikroskopische Unterscheidung der Nieder-

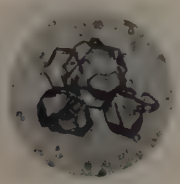


Abb. 2. Lithium-Magnesium-Uranyl-Acetat.

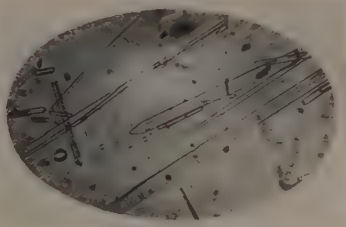


Abb. 3. Kalium-Uranyl-Acetat.

schläge des Natrium- und Lithiumtripelsalzes möglich. Die analoge Zusammensetzung und gleiche Kristallform des Natrium- und Lithiumniederschlages dürfte auch der Grund dafür sein, daß Lithium viel stärker als Kalium mitgefällt wird. Die Möglichkeit, trotzdem in gewissen Grenzen Natrium neben Lithium zu bestimmen, liegt in der wesentlich größeren Löslichkeit der Lithiumverbindung.

Natriumbestimmung in Gegenwart von Calcium.

Der NaCl-Lösung wurden 0,556 mg Ca in Form von $CaCl_2$-Lösung zugesetzt, entsprechend ungefähr dem 11fachen Gewicht des Na. Fällungsvolumen, Reagensmenge und Fällungsdauer wie früher.

Tabelle VII.

Natrium			Differenz %	Na : Ca
mg gegeben	mg gefunden	% gefunden		
0,05001	0,04998	99,94	− 0,06	1 : 11
0,05004	0,05012	100,15	+ 0,15	1 : 11

Natriumbestimmung in Gegenwart von Barium.

Jeder Bestimmung wurden 0,569 mg Ba als $BaCl_2$-Lösung zugesetzt, was wieder ungefähr der 11fachen Gewichtsmenge des zu bestimmenden Natriums entspricht. Die übrigen Fällungsbedingungen waren dieselben wie früher.

Tabelle VIII.

Natrium			Differenz %	Na : Ba
mg gegeben	mg gefunden	% gefunden		
0,05001	0,05006	100,09	+ 0,09	1 : 11
0,05006	0,05040	100,68	+ 0,68	1 : 11

Natriumbestimmung in Gegenwart von Eisen.

Um den Einfluß des Eisens auf die Natriumbestimmung zu untersuchen, wurden jeder Fällung 0,052 mg Fe in Form einer $FeCl_3$-Lösung zugesetzt. Diese Eisenmenge entspricht ungefähr dem Gewicht des Natriums. Fällungsbedingungen wie bei den früheren Versuchen.

Tabelle IX.

Natrium			Differenz %	Na : Fe
mg gegeben	mg gefunden	% gefunden		
0,05007	0,05034	100,54	+ 0,54	1 : 1
0,05003	0,05014	100,23	+ 0,23	1 : 1

Natriumbestimmung in Gegenwart von Phosphorsäure.

Obwohl Phosphorsäure in natürlichen Mineralwässern nur in sehr geringen Mengen vorzukommen pflegt, war die Frage berechtigt, bis zu welchem Verhältnis Na : P_2O_5 eine Natriumbestimmung mit Uranylacetat möglich ist. Wenn man der Phosphorsäurefällung mit Uranylacetat die Formel $(UO_2)HPO_4$ zugrunde legt, ergibt sich infolge des außerordentlich günstigen Umrechnungsfaktors der Natriumfällung ein Fehler des Natriumwertes von einem halben Prozent bei Gegenwart von ungefähr 10% des Natriumgewichtes an Phosphorsäure. Versuche mit einer Ammonphosphatlösung, die im Kubikzentimeter 0,0245 mg P_2O_5 enthielt, ergaben mit dem wäßrig-alkoholischen Magnesium-Uranyl-Acetatreagens überhaupt keine Fällung. Daraufhin wurden Natriumbestimmungen in Gegenwart von Phosphorsäure bei den bisherigen Versuchsbedingungen vorgenommen.

Tabelle X.

Natrium			Differenz %	Na : PO_4
mg gegeben	mg gefunden	% gefunden		
0,05005	0,05040	100,70	+ 0,70	1 : 0,25
0,05010	0,05026	100,33	+ 0,33	1 : 0,25

Die Analysen bestätigen vollkommen die obigen Berechnungen, nach denen ein Zusatz von Phosphorsäure-Ion in der Höhe von 10% des Natrium-

gewichtes in den Resultaten nicht merkbar werden kann. Größere relative Mengen dürften bei Mineralwässern niemals vorkommen.

Natriumbestimmung in Gegenwart von Kieselsäure.

Zur Untersuchung des Einflusses der Kieselsäure wurde der Natriumchloridlösung eine Lösung von Kaliumsilicat zugesetzt, so daß bei der Fällung das 8,5fache Gewicht SiO_2 zugegen war. Durch diese Versuche sollte festgestellt werden, ob eine direkte Bestimmung des Natriums aus Mineralwässern bei den meist auftretenden geringen Kieselsäurekonzentrationen möglich ist. Unsere Versuchsmenge entspricht übrigens ungefähr dem größten relativen Kieselsäurewert, bezogen auf Natrium, der sich bei Durchsicht des Deutschen und Österreichischen Bäderbuches vorfand.

Bei den Versuchen wurde so vorgegangen, daß eine bestimmte Menge NaCl-Lösung von bekanntem Gehalt in einem Filterbecher völlig zur Trockne eingedampft und sodann durch Zugabe eines Kubikzentimeters einer K_2SiO_3-Lösung mit bekanntem SiO_2-Gehalt das NaCl wieder in Lösung gebracht wurde. Das Volumen der Lösung, aus der die Fällung erfolgte, war 1 ccm, die Menge des verwendeten Reagens demnach 2 ccm. Die Fällungsdauer betrug wie bei den anderen Versuchen 16 Stunden.

Tabelle XI.

Natrium			Differenz %	$Na : SiO_2$
mg gegeben	mg gefunden	% gefunden		
0,05001	0,05012	100,21	+ 0,21	1 : 8,5
0,05003	0,04998	99,90	− 0,10	1 : 8,5

Ergebnisse der Versuche über die Beeinträchtigung der Natriumfällung durch Begleitstoffe.

Die Versuche zur Überprüfung der Anwendbarkeit der Natriumfällung nach *Kahane* in der Mineralwasseranalyse hatten folgendes Ergebnis:

Geht man von Konzentrationen zwischen 0,3 und 0,025 mg Na im Kubikzentimeter aus, so gelingt bei Einhaltung der angegebenen Arbeitsweise eine befriedigende Bestimmung des Natriums nicht nur aus reinen Natriumchlorid- und Natriumsulfatlösungen, sondern auch bei Gegenwart folgender Ionen:

Kalium ..... bis Na : K = 1 : 2
Lithium[1] ..... „ Na : Li = 1 : 0,25

[1] Bei nicht zu hohen Genauigkeitsansprüchen bis Na : Li = 1 : 1. — Die nach Abschluß unserer Arbeit erschienene Veröffentlichung von *C. Sumuleanu* und *M. Botezatu*: Mikrochem. **21**, 68 (1936), kommt unter Verwendung des Zink-Tripelsalzes bei kolorimetrischer Endbestimmung trotz größerer Fehlerbreite zu ähnlichen Ergebnissen bezüglich der Störung durch Kalium und Lithium.

Calcium	bis	Na : Ca	= 1 : 11
Barium	„	Na : Ba	= 1 : 11
Eisen	„	Na : Fe	= 1 : 1
Phosphorsäure (mit max. 0,5% Fehler)	„	Na : P_2O_5	= 1 : 0,1
Kieselsäure	„	Na : SiO_2	= 1 : 8,5

Wie die nachfolgenden Versuche an zwei bekannten Mineralwässern zeigen, entsprach dort ein Kubikzentimeter des mehrfach verdünnten Originalwassers dem für die Fällung günstigen Bereich und die Natriumbestimmung konnte aus diesen verdünnten Mineralwässern ohne vorherige Abtrennung irgendwelcher Ionen mit gutem Erfolg vorgenommen werden.

Inzwischen wurde sowohl unsere Methode der Summenbestimmung der Alkalien als auch die eben beschriebene Natriumfällung am hiesigen Institute von *F. Hecht* bei mehreren Mikromineralanalysen, welche er an anderer Stelle veröffentlichen wird, mit gutem Erfolg verwendet. Einer Mitteilung des Genannten zufolge, kann die Genauigkeit der Natriumbestimmung auch bei höheren als den absolut unschädlichen Konzentrationen der Begleit-Ionen gewahrt werden, wenn man den gewogenen Niederschlag in verd. Salzsäure löst und mit der nun genau bekannten Reagensmenge neuerlich fällt.

D. Direkte Natriumbestimmung in Mineralwässern.

Auf Grund unserer Versuchsergebnisse über die mikrogravimetrische Bestimmung des Natriums unter Berücksichtigung der störenden Einflüsse einiger anderer Ionen ist es möglich, die direkte Bestimmung des Natriums in den meisten natürlich vorkommenden Mineralwässern vorzunehmen. Für diese Bestimmung sind meistens nur Bruchteile eines Kubikzentimeters Mineralwasser nötig, und sie ermöglicht es, die Analyse einfach, leicht und schneller als nach den üblichen Makromethoden durchzuführen. Die Einschränkungen, die für diese Bestimmung gelten, sind in der Regel nicht störend. Es sind dies in erster Linie die bestimmten Gewichtsverhältnisse von Kalium, Lithium und Phosphorsäure zu Natrium, welche nicht überschritten werden dürfen, ferner ein zu hoher Gipsgehalt des Wassers, der bei größerer Konzentration durch den Alkohol des Reagens gefällt werden kann.

Letzteres wird sich meist ohne Schwierigkeit durch die entsprechende Verdünnung verhindern lassen. Andernfalls muß das Sulfat durch $BaCl_2$ entfernt werden; sofern kein zu großer Überschuß dieses Fällungsmittels verwendet wird, kann die Na-Bestimmung sofort aus dem Filtrat vorgenommen werden.

Auch eine sehr unwahrscheinliche Störung der Na-Bestimmung in Mineralwässern durch eine unzulässige Menge Phosphorsäure kann durch das Ausfällen mit $BaCl_2$ und NH_3 beseitigt werden.[1]

[1] *F. Alten* u. *H. Weiland*: Mitt. Kali-Forschungs Anst. **75**, 11 (1933).

Untersucht wurden als Beispiele das Wasser des „Thalheimer Schloßbrunns" in Nordsteiermark und das im Handel erhältliche „Emser Kränchen".

Um in dem für die Bestimmung günstigen Bereich der Na-Konzentration zu arbeiten, wurde das Wasser des „Thalheimer Schloßbrunns" 3fach, das „Emser Kränchen" 10fach verdünnt. Aus diesen Lösungen wurde in den gewogenen Filterbecher je 1 ccm eingemessen und zur größeren Genauigkeit auch gewogen. Die Lösungen wurden mit 2 ccm Reagens versetzt und 16 Stunden stehengelassen. Das Auftreten der Fällung erfolgte meistens nicht sofort, sondern erst nach 1—2 Stunden, doch ist nach der angegebenen Zeit die Fällung vollständig und kann filtriert werden. Gewaschen wurde 2mal mit Reagens und 4—5mal mit Alkohol, sodann $^3/_4$—1 Stunde bei 110° getrocknet und auf der Mikrowaage das Gewicht bestimmt.

Die gefundenen Analysenwerte sind in sehr guter Übereinstimmung mit den bekannten Analysen dieser Mineralwässer.

Tabelle XII. Natriumbestimmungen im Wasser des „Thalheimer Schloßbrunns".

Makrowert[1] mg	Mikrowert		Differenz %
	mg	%	
0,10563	0,10639	100,73	+ 0,73
0,10586	0,10613	100,25	+ 0,25
0,10560	0,10614	100,51	+ 0,51

Tabelle XIII. Natriumbestimmungen im „Emser Kränchen".

Makrowert[2] mg	Mikrowert		Differenz %
	mg	%	
1,0003	0,9960	99,57	— 0,43
0,9969	0,9957	99,88	— 0,12
0,9968	0,9953	99,85	— 0,15

Zusammenfassung.

Es werden durch Versuche die genauen Bedingungen festgelegt, bei deren Einhaltung die Chloride bzw. Sulfate der Alkalimetalle Lithium, Natrium und Kalium als Wägungsformen geeignet sind und sowohl der exakten makroanalytischen als der mikroanalytischen Summenbestimmung der Alkalien dienen können.

[1] Die „Makrowerte" wurden nach der Mineralwasseranalyse von *A. Franke* und *R. Dworzak* (1928) berechnet.

[2] Die hier wiedergegebenen Makrowerte sind nach der letzten Analyse des „Emser Kränchens" von *Fresenius* aus dem Jahre 1930 errechnet.

Anschließend wird ein Arbeitsgang für die mikroanalytische Summenbestimmung der Alkalien in Mineralwässern beschrieben, der mit wenigen Kubikzentimetern in etwa 6 Stunden durchgeführt werden kann.

Ferner werden die Bedingungen festgestellt, unter denen sich das Natrium-Magnesium-Uranyl-Acetat zur mikrogravimetrischen Bestimmung des Natriums aus reinen Natriumsalzlösungen eignet.

Da die Literaturangaben über die Störung dieser Fällung durch verschiedene Begleit-Ionen weit auseinandergehen, wurden bei weiteren Versuchen Ionen, die in natürlichen Mineralwässern enthalten sind, in relativen Mengen, die in den Wässern maximal vorliegen, zugesetzt und festgestellt, daß das Magnesium-Uranyl-Acetatreagens zu einer einfachen, direkten, mikrogravimetrischen Natriumbestimmung aus Mineralwässern, und zwar in fast allen Fällen, ohne vorherige Abscheidung anderer Stoffe geeignet ist. Zu einer solchen Bestimmung ist gewöhnlich kaum 1 ccm Untersuchungsmaterial erforderlich, und man erhält, wie an zwei Mineralwässern gezeigt wird, unter Einhaltung der gegebenen Arbeitsvorschrift Resultate, die der üblichen, langwierigen Makrobestimmung an Genauigkeit nicht nachstehen.

Summary.

Experiments have been conducted for strictly defining the conditions under which the chlorides and sulfates, respectively, of the alkali metals (lithium, sodium, and potassium) may represent suitable forms of weighing and be used for the summary determination of the alkalis, both in exact macro analysis and in micro-determinations.

Subsequently, a procedure is described for determining, micro-analytically, the sum of alkalis in a few ccm. of mineral water. This analysis requires about 6 hours.

Furthermore, the authors laid down the conditions under which sodium-magnesium-uranyl-acetate becomes a useful reagent for determining sodium, micro-gravimetrically, in pure sodium salt solutions.

There are considerable discrepancies between those indications of litterature dealing with the interference the above-mentioned precipitation is subjected to by various accompanying ions. Thus, further experiments have been performed by adding, to the solutions to be tested, ions contained in natural mineral waters; the relative quantities of these ions amounted to the maxima quantities known to be contained in natural mineral sources. It has been established that a simple, direct, micro-gravimetrical sodium determination in mineral waters may be successfully performed by means of magnesium uranyl acetate reagent. This determination, in nearly all cases, can be made without previous precipitation of other substances; it usually requires a sample of 1 ccm., hardly. The results obtained by following the procedure given above do not yield, in accuracy, to the usual lengthy macro-determination, a fact which is demonstrated by analytical data of two mineral waters.

Résumé.

Par moyen d'expériences, les auteurs déterminent exactement les conditions sous lesquelles les chlorides et les sulfates, des métaux alcalins (lithium, sodium et potassium) 1° constituent des formes de pesage pratiquables, et

2^0 peuvent servir au dosage global exact, macroanalytique ainsi que microanalytique, des alcalis.

Puis, les auteurs décrivent un procédé opératoire pour le dosage global microanalytique des alcalis dans les eaux minérales, dosage qui peut être exécuté, en 6 heures environ, dans un échantillon de quelques ccm. Enfin, lês conditions sous lesquelles l'acétate de sodium-magnésium-uranyle se prête à la détermination microgravimétrique du sodium dans les solutions de sels sodiques pures, sont fixées.

Comme les données de la littérature concernant l'empêchement de cette précipitation par de divers ions accompagnants, diffèrent largement, les ions présents dans les eaux minérales naturelles ont été ajoutées, dans une nouvelle série d'expériences, en quantités relatives au taux maxima qui s'en trouve dans ces eaux. Or, on a constaté que le réactif d'acétate uranylo-magnésien se prête à un dosage simple, direct et microgravimétrique du sodium dans les eaux minérales, et cela dans presque tous les cas, sans précipiter d'autres substances antérieurement. En général, ce dosage nécessite — à peine — 1 ccm. d'échantillon; en suivant la prescription donnée ci-dessus, on obtient des résultats qui ne sont pas inférieurs à ceux du macrodosage usuel, ce qui est démontré par deux exemples (eaux minérales).

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Wien,
Vorstand: Prof. Dr. *A. Franke*.

Über die mikroanalytische Bestimmung des Wassers in anorganischen Substanzen.

1. Teil.

Von

F. Hecht.

(Eingegangen am 12. Dezember 1936.)

In der Mineralmikroanalyse wurden bisher direkte Wasserbestimmungen nur von *H. Thurnwald* und *A. A. Benedetti-Pichler*[1] sowie von *E. Dittler* und *H. Hueber*[2] ausgeführt. Erstere bestimmten an einer Mikroprobe von Kolbeckit (einem wasserhaltigen Aluminium-Beryllium-Silikophosphat) das Wasser einerseits aus dem Glühverlust, anderseits auch direkt durch Glühen der Probe in einem Verbrennungsrohr, wie es in der organischen Mikroelementaranalyse üblich ist, und Wägung des aufgefangenen Wassers. Obzwar Testanalysen bisher nicht vorliegen, darf angenommen werden, daß es möglich ist, in einer normalen Verbrennungsapparatur für die C,H-Bestimmung den Wassergehalt eines Minerals richtig zu ermitteln. *E. Dittler* und *H. Hueber* trieben aus Silikaten Wasser durch Glühen im Quarzrohr bei 1200 bis 1400°, bzw. auch durch Aufschluß der Probe mit wasserfreier Soda bei 1000 bis 1200° aus und bestimmten es nach der Methode von *J. Lindner*[3] maßanalytisch durch Titration der aus α-Naphthyl-oxychlorphosphin ($C_{10}H_7POCl_2$) in Freiheit gesetzten Salzsäure. Die kleinsten von ihnen verwendeten Einwaagen betrugen 20 mg.

Es war naheliegend, unter Benutzung der reichen Erfahrungen der organischen Mikroelementaranalyse die für diese gebräuchliche Apparatur zu vereinfachen und für die besonderen Zwecke zu adaptieren. Abgesehen

---

[1] *H. Thurnwald* und *A. A. Benedetti-Pichler*: Mikrochem. **11**, 200 (1932).

[2] *E. Dittler* und *H. Hueber*: Ztschr. anorgan. allg. Chem. **195**, 41 (1931); **199**, 17 (1931).

[3] *J. Lindner*: Ztschr. analyt. Chem. **65**, 335 (1924); **66**, 305 (1925); Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 2025 (1922). — Derselbe: Mikro-maßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes. Berlin. 1935.

davon, daß Laboratorien, in denen Mikro-Mineralanalysen ausgeführt werden sollen, in der Regel kaum über Mikroverbrennungsgarnituren verfügen, empfahlen sich zweckmäßige Vereinfachungen auch deshalb, weil es bei anorganischen Wasserbestimmungen nicht notwendig ist, die Probe oxydativ unter Sauerstoffüberdruck zu verbrennen, und auch darauf verzichtet werden kann, etwa gleichzeitig die beim Glühen von Carbonaten entweichende Kohlensäure in einem Absorptionsrohr aufzufangen und zu wägen.[1] Ein unvermeidlicher Nachteil der Bestimmung von Wasser anorganischen Ursprungs gegenüber der Wasserstoffbestimmung in der organischen Elementaranalyse besteht darin, daß man das Wasser als solches auswägt, während bei der Elementaranalyse bekanntlich der zu bestimmende Wasserstoff als Wasser ausgewogen wird, demnach eine Erhöhung der Auswaage auf das Neunfache erfolgt. Während man daher bei der Mikroelementaranalyse mit Einwaagen von ganz wenigen Milligrammen das Auslangen finden kann, sind bei der Mikrobestimmung des Wassers in anorganischen Substanzen zuverlässige Resultate nur bei Einwaagen, die 10 mg nicht wesentlich unterschreiten, zu erwarten. Rechnet man mit einem Wägefehler von nur $5\,\gamma$ bei einer Wägung, so kann der Analysenfehler aus der Auswaage allein im ungünstigsten Falle schon $10\,\gamma$, also 0,1% der Einwaage erreichen, wenn nur *ein* Absorptionsgefäß gewogen und der Wägefehler bei der gleichfalls auf zwei Wägungen beruhenden Einwaage gar nicht berücksichtigt wird. Bei wasserarmen Substanzen wird letzterer ja in der Tat nur eine geringe Rolle spielen. Man wird daher einerseits aus mehreren Blindversuchen eine mittlere Korrektion ermitteln, anderseits wegen der mit diesen verbundenen Mühe zweckmäßig nicht eine einzelne, sondern stets eine Serie von mehreren Wasser-Mikrobestimmungen vornehmen müssen, die sich auch auf mehrere Tage ausdehnen kann.

I. Beschreibung der Apparatur.

Der für die Wasserbestimmung von mir verwendete Apparat besteht, wie aus der Abbildung hervorgeht, aus einer Art „Verbrennungsrohr", das durch einen röhrenförmigen, elektrischen Widerstandsofen mit Innenwicklung bzw. eine heizbare Metallvollgranate erhitzt werden kann, ferner aus einem vorgeschalteten Trocknungssystem und Druckregler, sowie zwei auf das Rohr folgenden Absorptionsgefäßen. Dahinter befindet sich das Schutzrohr, das mit der Mariotteschen Flasche[2] in Verbindung steht.

[1] Eine Mikroapparatur für die sehr genaue CO_2-Bestimmung nach dem Prinzip von *Fresenius-Classen* ist vor einigen Jahren am hiesigen Institut von *W. Reich-Rohrwig*: Ztschr. analyt. Chem. **95**, 315 (1933), erprobt worden.

[2] Die Art der Anwendung derselben ist z. B. im Lehrbuch von *Pregl-Roth*: Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl., Berlin, 1935, S. 38, angegeben.

Der Luftstrom wird einem Gasometer entnommen, der im Freien gefüllt worden ist, und gelangt nach dem Passieren des dest. Wasser enthaltenden Druckreglers *A*, des mit Schwefelsäure beschickten Blasenzählers *B* und des mit Trocknungssubstanz gefüllten U-Rohres *C* in das Quarzrohr *D* (Länge 25 cm, innere Weite 8 mm). In diesem befindet sich während der Bestimmung ein Diffusionskörper *a* aus Quarz, der die Kondensation von etwa zurückströmendem Wasserdampf außerhalb der durch *E* erhitzten Zone des Rohres möglichst verhindern soll, sowie ein Platinschiffchen *b*, das die Substanz enthält. Vor dem rechten (im Sinne des Luftstromes rückwärtigen) Ende des Quarzrohres ist zwischen zwei Glaswollbäuschen die Reinigungsmasse *c* angeordnet, über die weiter unten gesprochen werden soll. Sie wird durch die Metallvollgranate *F* erwärmt, aus der ein Thermometer *d* ragt, und die selbst durch einen Mikrogasbrenner *G* geheizt wird. Die Granate ist in bekannter Weise mit einem verschiebbaren Metallbügel *e* versehen, der, auf das anschließende seitliche Ansatzrohr des Absorptionsgefäßes *K* gelegt, der Kondensation von Wasser während der Bestimmung entgegenwirken soll. Die Asbestplatte *i* schützt den Schlauch *3*[1] vor zu großer Erwärmung. Auf das Absorptionsgefäß *K* folgt das gleichartige Gefäß *L*, beide in der von *A. Friedrich*[2] angegebenen Form. Den Schluß bilden das Schutzrohr *M* und die Mariottesche Flasche *N*, die auf einem Metalldreifuß *O* erhöht ruht. Metallgranate und elektrischer Röhrenofen sind mit metallenen Haltern[3] an der horizontalen Stange *H* aus rostfreiem Stahl befestigt, die mittels Klammer und Muffe an einem Stativ *I*, gleichfalls aus rostfreiem Stahl, angebracht ist. Der elektrische Ofen ist um eine exzentrische horizontale Achse ein wenig schwenkbar, während die Metallgranate mittels eines zwischen zwei horizontalen Metallstäben *g* senkrecht zur Bildebene verschiebbaren Schlittens *f* in die richtige Stellung gebracht werden kann. Der elektrische Ofen ist mit Innenwicklung aus Chromnickeldraht versehen und mit einer Porzellanhülle umgeben; er erreicht eine Temperatur von 900 bis 950°. Für besondere Zwecke kann man ihn auch durch einen Spezialofen mit Platin-Innenwicklung ersetzen, wodurch Temperaturen von etwa 1200 bis 1400°[4] erzielbar sind.

Der bei der *Pregl*schen Verbrennungsapparatur vorgesehene sog. „Bremspfropf" (an der Verjüngungsstelle des Quarzrohres, dem

[1] Alle Kautschukschläuche, insbesondere 2, 3, 4, 5 (je 20 mm lang), sind künstlich gealtert bzw. mit Paraffin imprägniert. Sie werden von der Firma Paul Haack, Wien IX, geliefert.

[2] *A. Friedrich*: Mikrochem. 19, 23 (1935).

[3] Aus zeichnerischen Gründen sind der Halter von *E* und die Drahthalter der Absorptionsgefäße *K* und *L* sowie des Schutzrohres *M* nicht horizontal dargestellt, wie dies ihrer wahren Anbringung an der Stange *H* entspricht.

[4] Zwischen 1300° und 1400° erfolgt rasche Entglasung des Quarzrohres (Brüchigwerden).

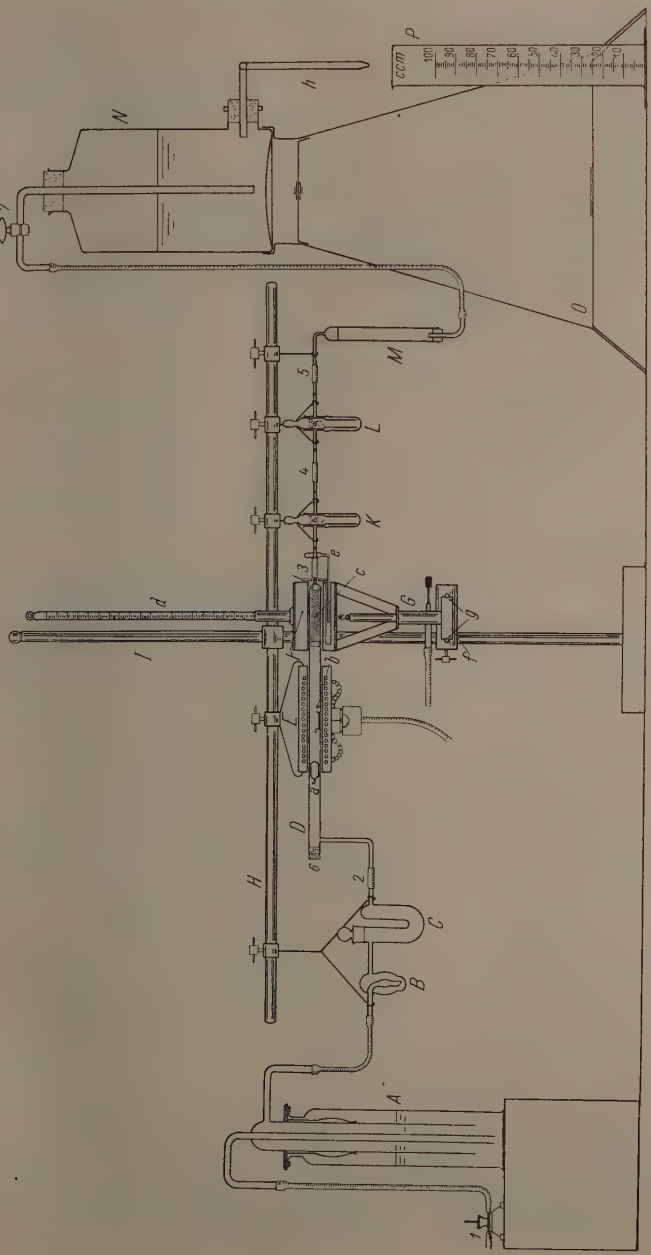

P
ccm
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
h
N
O
M
L
K
G
D
H
C
B
A
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11

Abb. 1.

„Schnabel", zu denken) ist hier einfach durch einen Glaswollebausch hinter der Reinigungsmasse *c* ersetzt, da der erforderliche Überdruck sehr gering ist. Wie schon erwähnt, findet bei der vorliegenden Methode ja keine oxydative Verbrennung statt, wodurch der durch den Bremspfropf erzielte Sauerstoffüberdruck ebenso wie der reine Sauerstoff[1] entbehrlich wird. Am Ende des Apparates erzeugt die Mariottesche Flasche eine kleine Erniedrigung des Druckes und dadurch eine Saugwirkung. Zur Einstellung der Geschwindigkeit des Luftstromes dient außerdem der Präzisionsquetschhahn *1*. Das durch den Apparat getriebene Luftvolumen wird durch die im Meßzylinder *P* aufgefangene Wassermenge gemessen.

II. Die Füllung der Apparatur.

Die Füllung des für die Trocknung des Luftstromes bestimmten U-Rohres *C*, der beiden Absorptionsgefäße *K* und *L* sowie des Schutzrohres *M* erfolgt mit Magnesiumperchlorat („Anhydrone"). Dieses ist ebenso wirksam wie Phosphorpentoxyd, entzieht dem Luftstrom also praktisch allen Wasserdampf. Von den Absorptionsgefäßen dient *K* zur Aufnahme des ausgetriebenen Wassers, während *L* das von *A. Friedrich*[2] eingeführte sog. „Kontrollrohr" ist.

Zur Reinigung des Gasstromes von Schwefeloxyden aus Sulfiden oder Sulfaten, Chlorwasserstoff aus hydrolysierbaren Chloriden, sowie Fluor, das aus mineralischen Substanzen, insbesondere Silikaten und Apatiten, frei werden kann, befindet sich in dem Quarzrohr zwischen zwei Glaswollebauschen die in der makroanalytischen Literatur[3] angegebene Mischung gleicher Teile von Bleioxyd und Bleisuperoxyd. (In der Abbildung mit *c* bezeichnet.) Bei einer etwaigen Anwendung des hier beschriebenen Verfahrens für die Analyse stickstoffhaltiger, anorganischer Substanzen (Ammonsalze) wird es jedenfalls erforderlich sein, Versuche unter Variation der Rohrfüllung anzustellen. Bei der hier beschriebenen, ausschließlichen Wasserbestimmung stört auch das bekannte Bindungsvermögen der verwendeten Reinigungsmasse für gewisse Mengen CO_2 nicht.

III. Durchführung der Bestimmung und Wägungen.

Zur Ausführung einer Bestimmung wird das Schutzrohr *M* mit dem verjüngten Schnabel des Quarzrohres durch den Schlauch *3* verbunden, die Metallgranate mittels des Mikrobrenners auf 180 bis 190° erhitzt und

[1] Zur Oxydation von Schwefeldioxyd (aus Sulfiden) und Wasserstoff (aus FeO und H_2O) dient die weiter unten besprochene Bleioxydmischung.

[2] *A. Friedrich*: loc. cit. — *A. Friedrich* und *H. Sternberg*: Mikrochem., *Molisch*-Festschrift 118 (1936).

[3] *P. Jannasch*: Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse, 2. Aufl., Leipzig. 1904. S. 15, 20. — *H. Biltz* und *W. Biltz*: Ausführung quantitativer Analysen, Leipzig. 1930. S. 165. — *I. M. Kolthoff* and *E. B. Sandell*: Textbook of quantitative inorganic analysis, New York. 1936. S. 282.

nunmehr aus dem Gasometer gleichmäßig Luft durch die Apparatur geleitet. Mit Hilfe des Präzisionsquetschhahnes *1* und des Hebels *h* der Mariotteschen Flasche (in der Abbildung ist *h* aus zeichnerischen Gründen horizontal, senkrecht zur Bildebene, dargestellt) wird die Geschwindigkeit so bemessen, daß ungefähr 4 ccm pro Minute den Apparat passieren. In der Zwischenzeit wird das Absorptionsrohr *K* gewogen. *A. Friedrich* pflegt sowohl das sog. Kontrollrohr *L* als auch das eigentliche Absorptionsrohr *K* vor und nach der Verbrennung gegen Schrottara zu wägen und die Gewichtsänderungen des Kontrollrohres in die Gewichtsänderungen des Absorptionsrohres einzurechnen (Zunahmen werden subtrahiert, Abnahmen addiert). Er setzt also praktisch voraus, daß das Absorptionsrohr durch Schwankungen von Temperatur, Luftdruck, Luftfeuchtigkeit sowie auch durch die Reinigung (Abwischen) die *gleiche* Gewichtsänderung erfährt wie das Kontrollrohr. Ich verfuhr zunächst in ähnlicher Weise, wobei ich jedoch ein drittes, gleichartiges, ebenfalls mit Anhydrone gefülltes Absorptionsgefäß, das aber dauernd im Waagkasten verblieb, als gemeinsames Taragefäß für *K* und *L* benutzte. In letzter Zeit fanden *A. Friedrich* und *H. Sternberg*[1] bei derartigen Versuchen, daß das Kontrollrohr bei jeder Verbrennung um durchschnittlich 10 γ schwerer wurde, was sie auf Feuchtigkeitsaufnahme während der Bestimmung durch den Kautschukschlauch *4* hindurch zurückführen. Diese Gewichtszunahme kann ich bestätigen. Ich benutzte nunmehr das *Kontrollrohr L selbst* als Taragefäß für das Absorptionsrohr *K*, sodaß sich die gesonderten Wägungen des Kontrollrohres erübrigen. Es kann im Prinzip nichts ausmachen, ob man die durch Änderung der atmosphärischen Einflüsse hervorgerufenen Gewichtsänderungen des Kontrollrohres eigens bestimmt und dann bei der Auswaage als Korrektur benutzt oder ob man — unter Vermeidung des *zwei*maligen Wägefehlers — diese Gewichtskorrekturen zwar nicht rechnerisch, jedoch *praktisch* durch Benutzung des Kontrollrohres als Taragefäß anbringt.[2] Wenngleich dies kein grundsätzlich neuartiges Verfahren ist, so wird doch leider die Methode der gleichartigen Kompensationsgefäße noch nicht in allen Mikrolaboratorien befolgt. Sie gewährt weitgehende Unabhängigkeit von den Schwankungen des Luftdruckes, der Luftfeuchtigkeit und der Temperatur. In der Makroanalyse bedient sich die Atomgewichtsforschung mit der Substitutionsmethode der Wägungen eines ähnlichen Prinzips, wobei allerdings noch alle Wägungen auf den luftleeren Raum reduziert werden.[3] — Selbstverständlich müssen Kontrollrohr und eigentliches Ab-

[1] *Molisch*-Festschrift, loc. cit.

[2] Man muß sich allerdings von der Gleicharmigkeit der Waage überzeugen.

[3] Auch *I. M. Kolthoff* und *E. B. Sandell* (loc. cit.) empfehlen bei der makroanalytischen Wasserbestimmung für die Wägungen der Absorptionsgefäße gleichartige Taragefäße.

sorptionsrohr soweit als möglich in Gewicht und Volumen übereinstimmen, in letzterem schon deshalb, weil vor den Wägungen der Innendruck mit dem äußeren Luftdruck ausgeglichen wird und auch das Fassungsvermögen für das Absorptionsmittel das gleiche sein soll. Die noch übrige Gewichtsdifferenz kann mittels Gewichtsstücken eines gut geeichten Mikrogewichtssatzes ausgeglichen werden.[1]

Nach der Wägung des Absorptionsrohres wird die Substanz in ein Platinschiffchen eingewogen. Sie soll, wie schon erwähnt, mindestens 10 mg betragen. Bei sehr wasserreichen Substanzen kann man allenfalls weniger Substanz nehmen, doch erhöht sich dadurch die perzentuelle Auswirkung des Wägefehlers. Wägefehler von zusammen 10 γ (entsprechend 0,1% bei 10 mg Einwaage) können infolge der mehrfachen Wägungen (zwei bei der Einwaage, zwei bei der Auswaage) leicht zustande kommen.

Nunmehr wird der Hahn *7* verschlossen, das Schutzrohr *M* unter fortgesetztem Durchleiten trockener Luft durch die Apparatur abgenommen, das gewogene Absorptionsrohr *K* durch den Kautschukschlauch *4* mit dem Kontrollrohr *L* verbunden, bei *3* mittels des Schlauches an das Quarzrohr angeschlossen, sodann wird durch Anschließen des Schutzrohres *M* bei *5* wieder die Verbindung zur Mariotteschen Flasche hergestellt. Nunmehr wird der Diffusionskörper *a* kurze Zeit durch die rauschende Flamme eines Bunsenbrenners gezogen, auf ein reines Uhrglas gelegt, das Quarzrohr[2] durch Herausnehmen des Kautschukstopfens *6* geöffnet, schnell das Platinschiffchen *b* mittels einer mit Platinspitzen versehenen Pinzette eingeführt und mit Hilfe eines Platin- oder Kupferdrahtes bis in die Mitte des elektrischen Ofens vorgeschoben, hierauf der Diffusionskörper in dem Quarzrohr in die aus der Zeichnung ersichtliche Lage gebracht und das Rohr wieder mit dem Kautschukstopfen *6* verschlossen. Nunmehr werden der Reihe nach die Hähne von *K*, *L* und der Hahn *7* geöffnet. Die Geschwindigkeit des Luftstromes soll nach wie vor 4 ccm pro Minute betragen. Jetzt wird der elektrische Ofen eingeschaltet, der nach etwa 10 Minuten die volle Temperatur erreicht, worauf er noch 15 Minuten in Betrieb gelassen wird.[3] Sobald das Wasser übergeht, was durch Kondensation rechts von *3* im Ansatzrohr des Absorptionsgefäßes

[1] Bei dieser Gelegenheit sei noch erwähnt, daß seit mehreren Jahren am hiesigen Institut *grundsätzlich alle Mikrogefäße* nur mehr gegen Gegengewichte von gleicher Form und aus gleichem Material gewogen werden.

[2] Die abgebildete Form des Rohres dient in bekannter Weise dazu, beim Einführen der Substanz den Eintritt feuchter Luft zu verhindern. Siehe z. B. bei *A. Friedrich*: Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse, Leipzig und Wien. 1933. S. 27. Ferner bei *C. Weygand*: Quantitative analytische Mikromethoden der organischen Chemie in vergleichender Darstellung. Leipzig. 1931.

[3] Für besondere Zwecke oder wenn Erhitzen auf 950° überflüssig ist, kann mittels eines Widerstandes nach vorhergehender Eichung mit Hilfe eines Thermoelementes auch eine niedrigere Temperatur eingestellt werden.

bemerkbar ist, wird es mit Hilfe des Metallbügels *e* in das Absorptionsrohr übergetrieben. Sehr vorteilhaft ist ein zweifacher Metallbügel, durch den auch der Schnabel des Quarzrohres rechts von der Asbestplatte *i* erwärmt werden kann. Nachdem das Wasser ins Absorptionsrohr übergeleitet ist, verstärkt man den Luftstrom auf 5 ccm pro Minute. Nach einer Heizdauer von 25 Minuten wird der Ofen ausgeschaltet und der Luftstrom noch während 10 bis 15 Minuten durch den Apparat geleitet. Während der Versuchsdauer von 35 bis 40 Minuten sollen etwa 160 bis 180 ccm Luft hindurchgeleitet werden, bei wasserreichen Substanzen oder größeren Einwaagen 180 bis 200 ccm, während 40 bis 45 Minuten. Nach Beendigung der Bestimmung werden die Hähne in der Reihenfolge *7*, *L*, *K* geschlossen, das Schutzrohr *M* wird abgenommen (wobei es praktischerweise über die horizontale Metallstange *H* gehängt wird), das durch den Schlauch *4* mit dem Kontrollrohr verbunden bleibende Absorptionsrohr bei *3* vorsichtig aus dem Schlauch gezogen und dann der Schlauch *4* entfernt. *K* und *L* werden nun in das gebräuchliche Drahtgestell neben der Waage gehängt. Während der ganzen Zeit ist der Luftstrom nicht abgestellt worden. Hierauf wird das Schutzrohr bei *3* wieder mit dem Quarzrohr verbunden, der Hahn *7* geöffnet und, falls weitere Bestimmungen durchgeführt werden sollen, der Luftstrom im verlangsamten Tempo von 4 ccm pro Minute durch den Apparat geleitet.[1] Absorptions- und Kontrollrohr werden nun in der üblichen Weise[2] abgewischt und 15 bis 20 Minuten neben der Waage stehengelassen. Sodann werden zum Zwecke des Druckausgleiches beide Gefäße während 5 bis 10 Sekunden geöffnet, wobei sie selbstverständlich weder mit der Hand erwärmt noch anders als mit Rehlederlappen und Kornzange berührt werden dürfen. Die „trockenen" Rehlederlappen, mit denen die Rohre zuletzt abgewischt werden, sind vorher unbedingt mindestens eine Stunde lang in einem Gefäß, in dem ein feuchter Flanellappen liegt, aufzubewahren. Nach dem Druckausgleich werden beide Gefäße auf die Waagschalen gebracht, das Absorptionsrohr links, das (leichtere) Kontrollrohr rechts, und die wenigen erforderlichen Gewichtsstücke aufgelegt. Zu diesem Zwecke sollten *ganz allgemein* die Aufhängedrähte auch der *rechten Waagschale* mit den bei der linken Schale üblichen *Haken* versehen sein.[3] Nach weiteren 10 bis 15 Minuten wird die Wägung vorgenommen. Grundsätzlich wird nach jeder Wägung die Empfindlichkeit durch Versetzen des Reiters um eine Kerbe nach links oder nach rechts kontrolliert und sodann neuerlich die erste Einstellung nachgeprüft. Sodann wird der Nullpunkt der Waage bestimmt. Bei einiger Übung kann

[1] Wobei selbstverständlich auch die Bleioxydschicht dauernd auf 180 bis 190° erwärmt wird.

[2] *A. Friedrich*: loc. cit.

[3] Auch bei Verbrennungen sollte gegen solche Absorptionsgefäße als Tara gewogen werden.

man dies alles ziemlich schnell erledigen. Empfindlichkeit und Nullpunktlage werden bei der Feststellung des Gewichtes berücksichtigt.

Schließt man eine zweite Bestimmung an, so wird nunmehr sofort die neue Einwaage in einem zweiten Platinschiffchen (oder in einem früher verwendeten, das in der Zwischenzeit mit Salzsäure ausgekocht und im elektrischen Ofen bei 1000° während 5 bis 10 Minuten geglüht worden war) vorgenommen.

Die Blindversuche werden in genau derselben Weise ausgeführt, auch der Diffusionskörper wird erwärmt und dann in das Rohr eingeführt, kurz, alle Operationen sollen ganz genau wie bei den eigentlichen Bestimmungen und vor allem während der gleichen Zeitdauer vorgenommen werden. Die Gewichtszunahme des Absorptionsrohres überschritt bei meinen Versuchen sehr selten 30 γ, meist hielt sie sich wesentlich darunter. Das Mittel der Zunahme aus drei, womöglich aber vier bis fünf, Blindversuchen wird als Korrektur von den Auswaagen einer Bestimmungsserie abgerechnet. Neue Quarzrohre müssen vor der ersten Benutzung (Blindversuch) längere Zeit (etwa 6 Stunden) ausgeglüht[1] werden. Erst wenn die Gewichtszunahme des Absorptionsrohres nicht höher als maximal 30 γ ist, kann mit den Bestimmungen begonnen werden.

Da das Bleidioxyd bei längerem Ausglühen des Rohres bei der ersten Analyse wieder etwas Wasser aufzunehmen pflegt, was den Wasserwert erniedrigen würde, ist nach *H. Roth*[2] zweckmäßig vor der ersten Bestimmung aus einer nicht gewogenen Substanz Wasser auszutreiben, um in dem ganzen System Gleichgewicht herzustellen. Dazu eignet sich ein Kriställchen von $BaCl_2 . 2\,H_2O$.

IV. Testanalysen.

Als Testsubstanz wurde zunächst eine Mischprobe von Silikaten von *Whin Sill*, England, benutzt, deren von *H. F. Harwood*[3] durchgeführte Analyse folgende Werte ergeben hatte:[4]

SiO_2	51,04%	TiO_2	2,22%
Al_2O_3	13,69%	P_2O_5	0,30%
Fe_2O_3	2,97%	S	0,12%
FeO	9,12%	MnO	0,22%
MgO	5,75%	V_2O_3	0,06%
CaO	9,46%	BaO	0,03%
Na_2O	2,27%	H_2O (—)	0,37%
K_2O	1,01%	H_2O (+)	1,48%
CO_2	0,29%	Summe	100,40%

[1] Nach Beobachtungen von *J. Lindner* geben sie anfangs kleine Mengen Wasser ab. Gleichzeitig ist natürlich das Bleioxydgemisch durch Erwärmen zu trocknen, was unter Umständen noch länger dauert.

[2] *Pregl-Roth*: loc. cit., S. 78.

[3] *A. Holmes* und *H. F. Harwood*: Mineral. Magazine **21**, 512 (1928).

[4] Das Probematerial wurde mir von Herrn Prof. Dr. *A. Holmes*, Durham, freundlichst zur Verfügung gestellt.

$H_2O(+)$ bedeutet festgebundenes, $H_2O(—)$ hygroskopisch gebundenes Wasser. Während also bei 110° 0,37% hygroskopisch gebundenes Wasser entweichen, beträgt das festgebundene Wasser, das durch Austreibung und Wägung bestimmt worden war, 1,48%. Die Gesamtsumme an Wasser war demnach 1,85%.

Für meine Bestimmungen pulverte ich die Probe noch etwas feiner, wobei wahrscheinlich etwas hygroskopisch gebundenes Wasser verlorenging, denn drei Mikrobestimmungen durch Trocknen des Pulvers bei 110° ergaben nebenstehende Werte (Tabelle I).

Tabelle I.

	Einwaage mg	Gewichtsabnahme bei 110° mg	Feuchtigkeitsgehalt H_2O (—) %
1.	21,925	0,037	0,17
2.	21,597	0,039	0,18
3.	17,229	0,033	0,19

Der Mittelwert war also 0,18% $H_2O(—)$.

Die Ergebnisse der Bestimmung des Gesamtwassers nach meiner Methode zeigt die folgende Tab. II, wobei in der vierten Spalte als $H_2O(+)$ die Differenz zwischen dem Gesamtwasser und $H_2O(—)$ = = 0,18% aufscheint.

Tabelle II.

	Einwaage mg	Auswaage mg	Gesamtwasser %	H_2O (+) %
1.	20,915	0,397	1,79	1,61
2.	21,139	0,396	1,77	1,59
3.	20,977	0,409	1,85	1,67

Das Mittel aus den drei Werten für $H_2O(+)$ ist 1,62% gegenüber dem makroanalytischen Wert von *H. F. Harwood* von 1,48%.

Als Testsubstanz wurde ferner *Merck*sches $KHCO_3$ p. a. benutzt, wobei Tab. III die Bestimmungen an Kristallbruchstücken des lufttrockenen Präparats, Tab. IV die Bestimmungen am gepulverten Bicarbonat wieder-

Tabelle III.

	Einwaage mg	Auswaage mg	Wassergehalt %
1.	13,445	1,221	9,08
2.	13,264	1,238	9,33
3.	12,865	1,169	9,09

Tabelle IV.

	Einwaage mg	Auswaage mg	Wassergehalt %
1.	19,293	1,691	8,77
2.	19,115	1,723	9,01
3.	15,197	1,394	9,17
4.	14,109	1,256	8,90
5.	9,347	0,829	8,87
6.	8,522	0,770	9,04

gibt, das über Chlorcalcium in einer CO_2-Atmosphäre getrocknet und sodann durch Titration als 99,9%ig erwiesen worden war (Dr. *A. Kroupa*).

Der so gefundene mittlere Wassergehalt des Präparats betrug 9,17% gegenüber einem theoretischen von 9,00%, doch enthielt das *Merck*sche Präparat etwas in den Kristallen eingeschlossenes Wasser, das nach Pulvern über Chlorcalcium abgegeben wird.

Gibt man allen sechs Bestimmungen das gleiche Gewicht, so errechnet

sich das Mittel zu 8,96% Wasser. Bezieht man die Summe der Auswaagen auf die Summe der Einwaagen, so erhält man 8,95%. Auf Grund des Ergebnisses der Titration des Präparats (99,9% $KHCO_3$) würde der Wassergehalt 8,99% betragen.

Bestimmungen von Kristallwassergehalten anorganischer Substanzen wurden begonnen, doch können noch keine abschließenden Ergebnisse berichtet werden. Es ist beabsichtigt, die Methode unter Variation der Füllung des Quarzrohres und der Testsubstanzen weiter auszubauen und ebenso zu versuchen, bei Mineralien gleichzeitig Kohlensäure durch Absorption zu bestimmen.

Der beschriebene Apparat wurde zur Gänze von der Firma Paul Haack, Wien IX, hergestellt.

Zusammenfassung.

Eine Apparatur zur quantitativen Mikrobestimmung des Wassergehaltes anorganischer Substanzen, die eine Vereinfachung der üblichen Mikro-Verbrennungseinrichtung darstellt, wird hinsichtlich Aufbau und Handhabung genau beschrieben. Wägemethoden und Fehlermöglichkeiten werden diskutiert und die Leistungsfähigkeit von Apparatur und Arbeitsmethode durch Testanalysen belegt.

Summary.

An apparatus for the quantitative determination of the water content of inorganic substances is exactly described, with regard to set-up and manipulation. This apparatus represents a simplified form of the usual set-up for micro-combustion. Methods of weighing and sources of errors are discussed and the efficiency of both apparatus and technique is documented by test analyses.

Résumé.

La construction et le maniment d'un dispositif pour le dosage quantitatif de la teneur d'eau des substances anorganiques, sont décrits exactement. Cet appareille représente une simplification du dispositif usuel employé à la micro-combustion. On discute les méthodes de pesage et les sources d'erreurs. L'efficacité de l'appareille et de la méthode opératoire est documentée par des analyses témoins.

Aus dem chemischen Laboratorium der Volkshochschule Wien XVI,
Vorstand Prof. Dr. *F. Feigl.*

Beiträge zur objektiven Mikrophotometrie.

Von

P. Krumholz.

(Eingegangen am 1. Dezember 1936.)

Die neuere Entwicklung der Photozellen, insbesondere der sogenannten Sperrschichtzellen, hat zweifellos den Anwendungsbereich photometrischer Methoden in der chemischen Analyse wesentlich erweitert. Der Ersatz des visuellen Vergleiches von Färbungen oder Lichtintensitäten durch eine objektive Messung mit Hilfe von Photozellen schafft eine völlige Unabhängigkeit von der Sehtüchtigkeit des Beobachters und er-

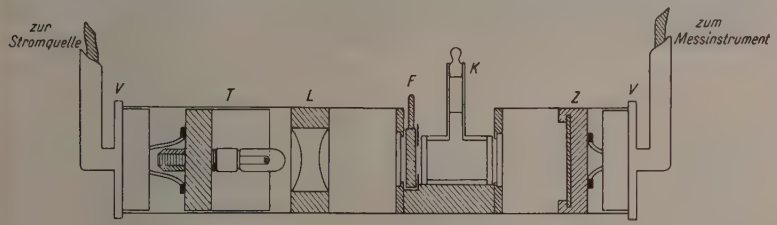


Abb. 1.

höht dadurch wesentlich die Genauigkeit und insbesondere die Sicherheit der Analysenresultate. Besonders geeignet erscheinen objektive photometrische Messungen zur Verfolgung zeitlich rasch veränderlicher Farbreaktionen, da eine visuelle Verfolgung in solchen Fällen nur unter besonderen Voraussetzungen möglich ist.

Vor kurzem wurde an anderer Stelle[1] ein objektives Mikrophotometer beschrieben, welches es gestattet, photometrische Konzentrationsbestimmungen in einem Volumen von nur einem Kubikzentimeter mit einer durchschnittlichen Genauigkeit von $\pm 2\%$ auszuführen. Es wurde versucht, das Photometer unter Beibehaltung der bewährten prinzipiellen Anordnung unter Erhöhung der Meßgenauigkeit für Messungen von Reak-

[1] *P. Krumholz*: Mikrochem. **20**, 227 (1936).

tionsgeschwindigkeiten in einem kleinen Volumen auszugestalten. Da hierzu Temperaturkonstanz nötig ist, wurde das Photometer so konstruiert, daß es vollständig in ein Wasserbad konstanter Temperatur getaucht werden kann. Abb. 1 zeigt die schematische Darstellung, Abb. 2 die Ansicht des Photometers.[1]

Es besteht aus einem verchromten Metallrohr, das an einem Ende die Lichtquelle samt Linsensystem, an dem anderen eine Sperrschichtzelle besonderer Konstanz trägt. In der Mitte befindet sich ein Raum zum Einsetzen der Filter und Küvetten, der gegen den restlichen Teil durch wasserdicht eingekittete Glasfenster abgeschlossen wird. Nach außen ist das Photometerrohr durch eingeschobene und eingekittete Kappen, die auch die Zuleitungsdrähte führen, abgeschlossen. Die Lichtquelle kann parallel zur Achse des Photometers sowie senkrecht dazu verschoben werden. Sie wird so eingestellt, daß sich die Küvette im Brennpunkt des Linsensystems befindet. Hierzu wird der Lampentubus und die an diesem befindliche Zentrierungsschraube so lang verschoben, bis der Lichtstrahl genau zentrisch auf die Fläche eines in das Küvettenbett eingeschobenen Metallblocks fällt und die kleinstmögliche Fläche einnimmt.[2]

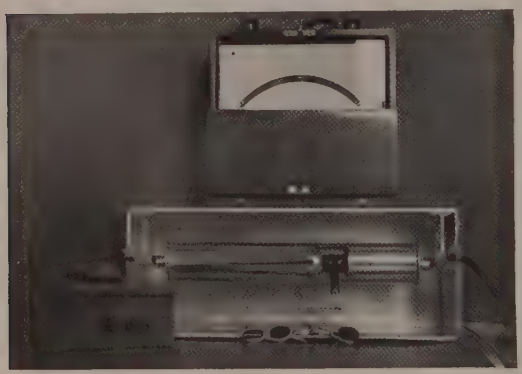


Abb. 2.

Die verwendeten Küvetten (Abb. 3) besitzen ein Volumen von zirka 5 ccm. Dieses Volumen wurde gewählt, da wesentlich kleinere Volumina wohl kaum mit der nötigen Genauigkeit eingehalten werden können und auch bei kinetischen Untersuchungen schwierig zu handhaben sind. Ein Volumen von zirka 5 ccm ist aber immer noch wesentlich kleiner als das sonst für kinetische Messungen erforderliche. Die Schichtdicke der Küvetten beträgt 25 mm. Für analytische Messungen sind die Küvetten direkt als Meßkölbchen mit so engem Hals ausgebildet, daß sie noch leicht

[1] Das gesetzlich geschützte Photometer wird von der Firma Paul Haack-Wien in den Handel gebracht.

[2] Die nur beim Auswechseln der Lampe nötige Zentrierung muß sorgfältig und womöglich stets gleichartig ausgeführt werden, da die Charakteristik der Zelle von der Art der Belichtung und damit von der Stellung der Lampe abhängig ist.

zu füllen sind und eine Einhaltung des Volumens auf zirka 0,2% gestatten. Die Küvetten für kinetische Messungen besitzen einen weiteren Hals, damit die nötigen Operationen genügend rasch ausgeführt werden können.

Als Filter werden Kombinationen von *Schott*schen Farbgläsern verwendet, die einen Durchlässigkeitsbereich von je zirka 100 $\mu\mu$ aufweisen. Die Durchlässigkeitsmaxima liegen bei etwa 460, 500, 530, 570 und 610 $\mu\mu$.

Der Photostrom wird mit Hilfe eines geeigneten Mikroamperemeters gemessen. Es wurde ein Präzisionsinstrument mit 150 mm langer Skala, Spiegelablesung und Messerzeiger verwendet, das eine Ablesegenauigkeit von zirka 0,05% des Endwertes besitzt. Die Einstellzeit beträgt zirka 5 Sekunden. Für kinetische Messungen empfiehlt sich eine zusätzliche Dämpfung, damit der Zeiger des Instrumentes auch rascheren Änderungen des Photostromes richtig folgen kann.

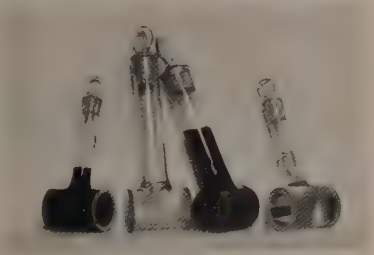


Abb. 3.

Das ganze Photometerrohr befindet sich in einer mit destilliertem Wasser gefüllten Wanne, die ihrerseits in einem größeren Thermostaten untergebracht wird. Die Messung erfolgt nach einer direkten Ausschlagsmethode. Das Photometer wird mit einem geeigneten Filter sowie einer mit Wasser gefüllten Küvette beschickt, die Lampe eingeschaltet und der Zeiger des Meßinstrumentes annähernd auf Vollausschlag gebracht. Dies geschieht durch Betätigung zweier in den Stromkreis der Lampe geschalteter Präzisionswiderstände. Die zu messende Lösung (oder Lösungen) wird in die Meßküvetten eingefüllt und diese in die Photometerwanne (es sind geeignete Halter vorgesehen) gebracht. Die Stirnflächen der Küvetten sind vor jedem Einsetzen in die Wanne mit einem sauberen Tuch völlig blank zu reinigen.

Nach zirka 15 bis 20 Minuten wird das Meßinstrument auf 100 Teilstriche genau eingestellt, der Zeiger durch kurzes Hin- und Herbewegen der Küvette im Küvettenraum in Schwingung gebracht und der Ausschlag von 100 Teilstrichen nötigenfalls nachgestellt. Hierauf ersetzt man die Wasserküvette durch eine mit der Probe gefüllte Küvette und liest den Ausschlag ab. Nach Einsetzen der Wasserküvette und Kontrolle des Vollausschlages wird die Messung wiederholt.[1] Die Auswertung der Messungen erfolgt durch Eichung mit Lösungen bekannten Gehaltes. Da der Photo-

[1] Man vermeide es, die Küvetten während des Manipulierens aus dem Wasser zu heben, da sonst leicht Verunreinigung der Flächen erfolgt.

strom der Belichtung proportional ist und wegen der strengen Filterung das *Lambert-Beer*sche Gesetz

$$-\log J/J_0 = k \,.\, c \,.\, d$$

annähernd erfüllt ist, erhält man beim Auftragen der negativen Logarithmen der Instrumentablesung durch 100 (also 70 Teilstriche = 0,7) gegen die Konzentration ziemlich gerade Eichkurven (mit Ausnahme hellgelber, nur im Violett absorbierender Lösungen, z. B. Chromat).

Bei den verschiedenen Küvetten können geringe Unterschiede sowohl hinsichtlich der Eigenabsorption der mit Wasser beschickten Küvette (Wasserwert) als auch in der Dimensionierung bestehen. Man bestimmt den Wasserwert relativ zu einer bestimmten Küvette und bezieht das jeweilige Meßresultat auf diesen, indem man vom Logarithmus der Instrumentablesung den Logarithmus des Wasserwertes subtrahiert. Dimensionsunterschiede bestimmt man durch Einfüllen der gleichen Lösung in die verschiedenen Küvetten und Messung der Extinktion. Das Verhältnis zu dem Wert der Eichküvette wird als Faktor verwendet.[1]

Es ist selbstverständlich, daß zur Erzielung hoher Genauigkeit eine peinliche Reinheit der Küvetten, die öfters mit Chromschwefelsäure und darauf gut mit Wasser zu waschen sind, erforderlich ist. Zum Abmessen der geringen Volumina beim Ansetzen der Lösungen in den Meßküvetten wurden geeichte Küvetten verwendet, die gut gereinigt bis zu einem Volumen von 1 ccm eine Reproduzierbarkeit von zirka 0,1% besitzen. Allerdings muß das wahre Volumen durch gesonderte Eichung festgestellt werden.

Um von allfälligen geringen Änderungen der Eichkurven unabhängig zu sein, empfiehlt es sich, bei genauen Messungen Parallelbestimmungen mit bekannten Lösungen auszuführen, deren Gehalt annähernd (± zirka 20%) dem der Probe entspricht. Bei Abweichungen von der Eichkurve korrigiert man das Analysenergebnis um die bei der Parallelbestimmung gefundene perzentuelle Abweichung. Die geringe Mehrarbeit verleiht den Messungen einen hohen Grad von Sicherheit; die mittlere Genauigkeit beträgt bei einiger Sorgfalt beim Abmessen und Auffüllen der Lösungen etwa ± 0,3% (bei Absorptionen zwischen zirka 20 und 90%). *Diese Genauigkeit steht demnach der der Standardmethoden der quantitativen Analyse keineswegs nach.*

Die bestimmbaren Mengen sind dank der strengen Filterung und dem relativ geringen Volumen sehr gering. In Abb. 4 und 5 sind die Eichkurven für ammoniakalische Kupferlösungen und saure Chromatlösungen (alkalische geben stark gekrümmte Eichkurven) angeführt. Die bestimmbaren Mengen sind bei Verwendung entsprechend empfindlicher Farb-

[1] Der Wasserwert und Faktor ist bei jeder Küvette mit einer Genauigkeit von 0,1% bzw. 0,3% angegeben.

reaktionen noch wesentlich kleiner. Sie liegen bei der Eisenbestimmung mit $\alpha\alpha'$-Dipyridyl[1] bei zirka 1 bis 20 γ. Allerdings ist bei der Bestimmung so geringer Mengen peinlich sauberes Arbeiten und Feststellung des Eigen-

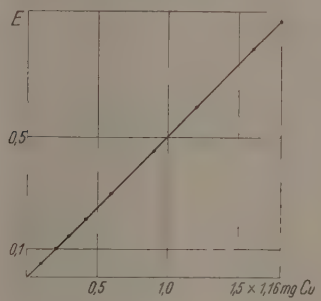


Abb. 4.

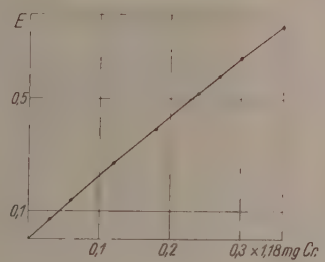


Abb. 5.

gehaltes der Reagenzien unbedingte Voraussetzung für genaue Messungen.

Die hohe Empfindlichkeit der oben beschriebenen Methode läßt sie für die Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten in sehr verdünnten Lösungen, die sonst mit großen Schwierigkeiten verbunden ist, als besonders geeignet erscheinen.

Die kinetischen Messungen wurden bei relativ langsamen Reaktionen so ausgeführt, daß die Reaktionskomponenten zu einem bestimmten Zeitpunkt vermischt und nun zu beliebigen Zeitpunkten die Werte der Extinktion abgelesen, bzw. die bis zur Erreichung bestimmter Extinktionswerte nötigen Zeiten abgestoppt wurden. Der geringe Gang des Photometers kann durch zeitweilige Kontrolle des Nullpunktes mit Hilfe der Wasserküvette kompensiert werden. Bei der Messung sehr rasch verlaufender Reaktionen muß für eine sehr rasche Durchmischung der Reaktionskomponenten Sorge getragen werden. Hierzu hat sich die in Abb. 6 dargestellte Anordnung bestens bewährt. An ein mit einem Hahn abgeschlossenes Y-Rohr können mittels Schliffes Pipetten von 0,2 bis 1 ccm angeschlossen werden. Das eine Rohr ist über ein Natronkalkrohr mit einem kleinen Handgebläse verbunden; die Verbindung kann durch einen

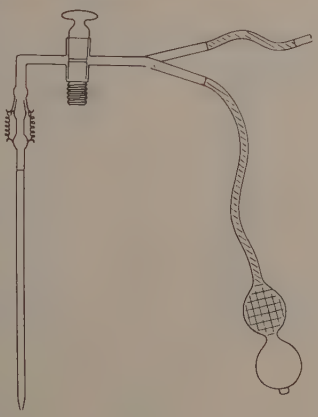


Abb. 6.

[1] Vgl. *F. Feigl, P. Krumholz* u. *H. Hamburg*: Ztschr. analyt. Chem. **90**, 199 (1932).

Quetschhahn unterbrochen werden. An das zweite Rohr ist über einen Gummischlauch eine enge Kapillare angeschaltet. Man schließt zunächst den Quetschhahn, öffnet den Hahn der Pipette und saugt die Flüssigkeit durch die Kapillare ein. Hierauf läßt man die Flüssigkeit bis genau zur Marke abfließen, schließt den Hahn und taucht die Pipette in die Küvette. Man öffnet den Quetschhahn, füllt das Gebläse und läßt die Flüssigkeit zu einem bestimmten Zeitpunkt durch Öffnen des Pipettenhahnes einfließen. Der Überdruck treibt die Flüssigkeit in einigen Zehntelsekunden in die Küvette, deren Inhalt durch den kräftigen Luftstrom sehr rasch durchgemischt wird. Man kann nun bestimmte Extinktionswerte mittels einer Stoppuhr abstoppen. Zweckmäßig kann man auch ein Metronom verwenden, dessen Schläge vom Zeitpunkt des Einblasens gezählt werden. Man kann dann zu beliebigen Zeiten die Extinktionen ablesen. Bei einiger Übung gelingt es leicht, Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen selbst bei Halbwertszeiten von nur zirka 30 Sekunden mit einer Genauigkeit von einigen Prozenten zu reproduzieren.

In letzter Zeit wurden Katalysenreaktionen mehrfach zur Lösung mikroanalytischer Aufgaben herangezogen. Dies gilt vornehmlich für qualitative Nachweise, deren prinzipielle Brauchbarkeit zuerst *F. Feigl*[1] an einer Reihe von Beispielen gezeigt hat. Eine quantitative Auswertung von Katalysenreaktionen wurde bisher nur in einem geringen Ausmaß betrieben. Bei katalytisch beeinflußbaren Farbreaktionen erfolgte sie zumeist in der Weise, daß der Zeitpunkt des Verschwindens einer Farbe gemessen wurde (vgl. die Abhandlung von *Sandell* und *Kolthoff*, S. 9). Die hier beschriebene Methode der exakten photometrischen Messung dürfte für die quantitative Auswertung von Katalysenreaktionen besonders geeignet sein. Die Genauigkeit solcher Bestimmungen dürfte sich wesentlich erhöhen lassen, wenn an Stelle des unsicheren Endpunktes z. B. die Halbwertszeit der Reaktion bestimmt wird, was mit Hilfe der beschriebenen Anordnung ohne Schwierigkeit möglich ist. Für extrem empfindliche Reaktionen empfiehlt sich hierbei die Verwendung von Küvetten mit angeschmolzenen Glasplatten, da die Kittstellen eventuell eine Quelle von Verunreinigungen bedeuten können.

Zusammenfassung.

Es wird ein objektives Mikrophotometer beschrieben, welches die Bestimmung von Substanzmengen in der Größenordnung von zirka 10^{-3} bis 10^{-6} g in einem Volumen von 5 ccm mit einer Genauigkeit von etwa $\pm$ 0,3% gestattet.

Die beschriebene Anordnung kann zur reaktionskinetischen Untersuchung rasch verlaufender Farbreaktionen verwendet werden. Es wird

[1] Vgl. Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2. Aufl., Leipzig. 1935. S. 52.

vorgeschlagen, die Anordnung zur quantitativen Auswertung von Katalysenreaktionen zu verwenden.

Summary.

An objective microphotometer is described. It allows, with a precision of about 0,3%, to determine quantities of substance covering a range of about 10^{-3}—10^{-6} g.

The set-up described can be used for the kinetic examination of colour reactions developing rapidly. It is proposed, by the use of this set-up, to apply catalytic reactions for quantitative analysis.

Résumé.

On décrit un microphotomètre objectif à l'aide duquel peuvent être dosées, avec une précision de 0,3%, près, des quantités de substance de l'ordre de 10^{-3}—10^{-6} g, environ. Le dispositif susdit pent être appliqué à l'examen kinétique de réactions colorées rapides. On propose d'utiliser, au moyen de ce dispositif, des réactions catalytiques pour l'analyse quantitative.

Aus dem Carlsberg Laboratorium, Kopenhagen,
Vorstand: Prof. *S. P. L. Sörensen.*

Mikrobestimmung von Kalium.[1]

Von

B. Norberg.

(Eingegangen am 17. Februar 1937.)

Nachdem eine gute Methode für die Mikrobestimmung der Summe von Natrium und Kalium in Geweben durch *K. Linderström-Lang*[2] geschaffen war, schien es wünschenswert, eine Methode für die gesonderte Bestimmung eines dieser Ionen zu finden. Da Natrium und Kalium in der eben erwähnten Methode schließlich als Chloride vorliegen und als solche bestimmt werden, so sollten für ihre gesonderte Bestimmung Methoden ausreichen, die mit reinen NaCl + KCl-Lösungen arbeiten. In dieser Abhandlung wird die Bestimmung von Kalium in solchen Lösungen beschrieben.

Unter den verschiedenen vorgeschlagenen Methoden zur Mikrobestimmung von Kalium schien die Fällungsmethode mit Platinchlorwasserstoffsäure am meisten versprechend.[3] Die Fällung des Kaliumchloroplatinats wurde teils in Alkohol, teils in Wasser versucht. Jene stellte sich als die einfachste heraus, und folgt im wesentlichen der klassischen Methode von *R. Fresenius.*[4]

Für die Bestimmung des Kaliumchloroplatinats wurden die Prinzipien, die zuerst von *T. T. Morell*[5] angegeben worden sind, herangezogen. Das Kaliumchloroplatinat wird in neutraler Lösung gelöst, durch Kaliumjodid in Kaliumjodoplatinat überführt und dieses titrimetrisch durch ein geeignetes Reduktionsmittel bestimmt. Als solches wurde Natriumthiosulfat, das *H. Peterson*[6] vorgeschlagen hat, gebraucht.

[1] Beiträge zur enzymatischen Histochemie XXI; frühere Veröffentlichungen vgl. Compt. rend. Lab. Carlsberg.

[2] *K. Linderström-Lang*: Compt. rend. Lab. Carlsberg **21**, Nr. 7 (1936).

[3] *Ch. Cimerman* und *C. J. Rzymowska*: Mikrochem. **20**, 129 (1936).

[4] *R. Fresenius*: Ztschr. analyt. Chem. **16**, 63 (1877).

[5] *T. T. Morell*: Journ. Amer. chem. Soc. **2**, 145 (1880).

[6] *H. Peterson*: Ztschr. anorgan. allg. Chem. **19**, 59 (1899).

Im folgenden wird zuerst die endgültige Technik der Kaliumbestimmung in reinen KCl + NaCl-Lösungen beschrieben, nachher werden einige Beleganalysen sowie ein Beispiel für die Anwendung auf Gewebe angeführt.

Ausführung der Bestimmung.

A. Reagenzien.

Fällungsreagens: Ungefähr 0,02molare Platinchlorwasserstoffsäure. 0,1 g $H_2PtCl_6 \cdot 4\,H_2O$ wird in Wasser gelöst und auf 10 ccm verdünnt. Diese Lösung ist, im Eisschrank aufbewahrt, wenigstens 1 Monat haltbar.

Waschflüssigkeit: Reiner absoluter Äthylalkohol.

Puffer von $p_H = 6{,}98$ zur Auflösung des Niederschlages: 4 ccm $^1/_{15}$m-KH_2PO_4, 6 ccm $^1/_{15}$m-Na_2HPO_4 und 90 ccm Wasser werden gemischt.

2n-KJ-Lösung: 3,32 g reines KJ werden in Wasser gelöst und auf 10 ccm verdünnt. Wenn nötig filtrieren. Die Lösung darf kein freies Jod enthalten.

$^2/_{100}$n-Natriumthiosulfatlösung: 0,496 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ werden in Wasser gelöst und auf 100 ccm aufgefüllt.

Farblösung: Pufferlösung $p_H = 6{,}36$: 7,5 ccm $^1/_{15}$m-KH_2PO_4 werden mit 2,5 ccm $^1/_{15}$m-Na_2HPO_4 gemischt. 4 ccm von diesem Puffer werden mit 6 ccm einer 0,04%igen wäßrigen Lösung von Bromthymolblau gemischt. Diese Farbmischung darf nicht länger als eine Woche benutzt werden, weil die Farbe sich beim Stehen langsam ändert.

B. Gang der Bestimmung.

Die Kaliummenge soll 10^{-5} bis $3{,}5 \times 10^{-4}$ Milliäquivalente betragen. Die anwesende Natriummenge scheint ohne Einfluß zu sein (die größte geprüfte Menge war $1{,}5 \times 10^{-3}$ Milliäquivalente).

Die Probe wird in ein kleines Röhrchen aus Jenaer Normalglas von der gewöhnlichen Form[1] gebracht, das aber mit einer kleinen Ausbuchtung von 2 bis 4 cmm Volumen im Boden (Abb. 1, Type *B*) oder mit einer konischen Spitze (Abb. 1, Type *C*) versehen ist. Das Volumen darf bis zu etwa 100 cmm betragen. Mit einer geeigneten Handpipette[2] werden 10 cmm des Fällungsreagens zugesetzt, das Röhrchen in ein Metallstativ gesetzt und das Wasser bei 90 bis 95° abgedampft. Sobald das Wasser verdampft ist (man kann jedoch ohne Gefahr 1 bis 2 Stunden länger stehenlassen), wird das Stativ aus dem (elektrisch geheizten) Thermostaten herausgenommen. Alles Kalium ist jetzt als Chloroplatinat vorhanden; der Überschuß an Platinchlorwasserstoffsäure sowie eventuell vorhandenes Natriumchloroplatinat muß ausgewaschen werden.

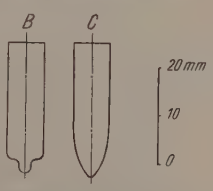


Abb. 1. Innerer Durchmesser und Höhe der Ausbuchtung in *B* etwa 1 mm.

[1] *K. Linderström-Lang* und *H. Holter*: Compt. rend. Lab. Carlsberg **19**, Nr. 4 (1931); Ztschr. physiol. Chem. **201**, 9 (1931).

[2] *K. Linderström-Lang*: Compt. rend. Lab. Carlsberg **21**, Nr. 7 (1936).

Mit einer Handpipette werden 100 cmm absoluter Äthylalkohol zugesetzt und der Niederschlag mit einer 0,8 mm dicken Platinnadel umgerührt. Es ist wichtig, auch die Wände des Röhrchens zu befeuchten, damit die Platinchlorwasserstoffsäure zur Gänze in Lösung geht. Insgesamt ist ein 20 bis 25 Sekunden dauerndes Umrühren genügend. Die Nadel wird sodann gehoben und mit 2 Tröpfchen (etwa 10 cmm) Alkohol nachgewaschen. Das Waschvolumen beträgt somit etwa 110 cmm. Das Röhrchen wird mit einer Kappe aus weichem Gummi verschlossen. Die Kappe wird einfach aus einem Stückchen Gummischlauch und einer Glasperle hergestellt. Die Oberfläche des Schlauches muß glatt sein, da sonst kleine Partikelchen abgegeben werden können, die die Analyse verderben. Das Röhrchen wird in einen passenden Halter[1] gesetzt und fünf Minuten bei 2000 Touren pro Minute zentrifugiert (Radius 14 cm).

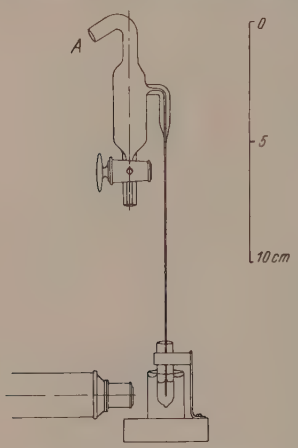


Abb. 2. Bei *A* wird angesaugt.

Sodann wird die klare Flüssigkeit abgesaugt. Dies geschieht am besten mit einer speziellen Pipette mit feiner, kapillarer Spitze (Abb. 2). Die Pipette ist an einem Stativ befestigt. Die gut beleuchtete Spitze kann durch ein Mikroskop (40fache Vergrößerung) beobachtet werden. Das Röhrchen wird auf das Tischchen eines Titrationsstatives[2] gestellt, das gehoben wird, bis die Pipettenspitze in die Flüssigkeit eintaucht. Man saugt mit dem Munde durch einen Gummischlauch, der zum oberen Ende der Pipette geht. Das Absaugen wird unter Kontrolle des Auges fortgesetzt, bis der Meniskus in die Ausbuchtung am Boden hinuntersinkt (Type *B*) oder bis nur etwa 1 mm Flüssigkeit über dem Boden steht. Das zurückbleibende Volumen muß kleiner als 5 cmm sein.

Die Kontrolle mit dem Mikroskop dient dazu, Teilchen zu entdecken, die von den Wänden losgerissen werden oder die (bisweilen) auf der Oberfläche schwimmen und somit in die Absaugepipette gelangen können. Beim Vorkommen solcher Teilchen wird das Absaugen unterbrochen und das Röhrchen nochmals zentrifugiert. Besonders die Gefäße der Type *B* zeigen eine dunkle Zone im untersten Teil, was die mikroskopische Kontrolle hindert. Deshalb werden sie beim Absaugen in einen besonderen Halter mit einem etwas größeren Mantelrohr gesetzt. Der Mantel enthält

[1] *K. Linderström-Lang*: Compt. rend. Lab. Carlsberg **21**, Nr. 7 (1936).
[2] *K. Linderström-Lang* und *H. Holter*: Compt. rend. Lab. Carlsberg **19**, Nr. 4 (1931); Ztschr. physiol. Chem. **201**, 9 (1931).

eine geeignete Flüssigkeit; Alkohol erwies sich als gut für die hier benutzten Röhrchen (Abb. 2).

Das ganze Waschverfahren wird einmal wiederholt.

Nach dem zweimaligen Absaugen wird das Röhrchen eine halbe Stunde bei 95° getrocknet. Der Niederschlag wird sodann in 45 cmm (Handpipette) der kochend heißen Pufferlösung von $p_H = 6{,}98$ gelöst. Die erste Portion der heißen Flüssigkeit wird auf den Niederschlag in der Ausbuchtung und auf den Boden geblasen, ohne den Niederschlag mit der Pipettenspitze zu berühren. Das übrige wird längs den Wänden ausgeblasen, um eventuell dort verbliebenen Niederschlag hinunterzuspülen und zu lösen. Das Röhrchen wird mit der Kappe verschlossen und 6 bis 12 Stunden stehen gelassen, um den Niederschlag vollständig in Lösung zu bringen. Dann werden 15 cmm der 2 n-Kaliumjodidlösung (Handpipette) und ein Rührer[1] eingeführt. Das Röhrchen wird mit der Kappe verschlossen und der Inhalt umgerührt. Bereits nach 30 Minuten kann man anfangen zu titrieren, aber auch bis zu 24 Stunden damit warten.

Da das weinrote Kaliumjodoplatinat beim Titrieren zu einer grünen Verbindung reduziert wird, ist es sein eigener Indikator. Mit den hier in Betracht kommenden Mengen ist aber der Umschlag nicht leicht zu beurteilen. Deshalb wird die Titration in grünem Licht vorgenommen und die Probe mit einem mit Wasser gefüllten Röhrchen verglichen. Um dieses grüne Licht zu erhalten, wird die Farblösung (s. Reagenzien) in eine Küvette von 3 mm Schichtdicke vor die Milchglasscheibe der kleinen Lampe an dem Titrationstischchen gebracht. Die Thiosulfatlösung wird aus einer Mikrobürette, Type *B*[2], zugesetzt. Der Endpunkt der Titration ist erreicht, wenn die Probe, in etwa 25 cm Abstand betrachtet, die letzte Spur von Rosa verloren hat und dieselbe Farbe wie das Wasserröhrchen zeigt. Auf 10 cm Abstand kann dann noch eine ganz schwache rosa Farbe entdeckt werden, die bei Zusatz von mehr Thiosulfat verschwindet. Im übrigen wird die Titration ausgeführt wie früher beschrieben.[2] Einige Minuten nach beendeter Titration färbt sich die Probe wieder rot. Es empfiehlt sich deshalb, die Titration stets so gleichartig wie möglich auszuführen und die Titrationszeit immer auf etwa 3 bis 5 Minuten zu begrenzen.

Die Standardisierung des Thiosulfats geschieht am besten mit einer bekannten Menge Kaliumchlorid, z. B. 7 bis 8 cmm einer $^1/_{100}$ n-KCl-Lösung, die wie die Proben behandelt wird.

Wenn man vorzieht, die Standardisierung mit Kaliumjodat oder dgl. vorzunehmen, müssen die Titrationswerte der Proben mit dem Faktor 0,905 multipliziert werden (s. unten).

---

[1] *K. Linderström-Lang* und *H. Holter*: Compt. rend. Lab. Carlsberg **19**, Nr. 4 (1931); Ztschr. physiol. Chem. **201**, 9 (1931).

[2] *K. Linderström-Lang* und *H. Holter*: Compt. rend. Lab. Carlsberg **19**, Nr. 14 (1933).

Die Reinigung der Röhrchen geschieht durch fünfmaliges Auskochen mit Wasser und jedesmaliges Ausschleudern des Wassers. Die Rührer werden wie früher[1] beschrieben gereinigt.

Beleganalysen.

Zuerst wurde die Titrationsmethode geprüft. 121,54 mg Kaliumchloroplatinat wurden in Wasser gelöst und auf 50 ccm aufgefüllt. Diese 5millimolare Lösung wurde zu den Versuchen, die in den Tabellen I und II wiedergegeben sind, benutzt.

Aus Tabelle I ist ersichtlich, daß bei $p_H \sim 7$ die theoretisch berechneten Werte erhalten werden, bei steigender Azidität dagegen höhere

Tabelle I. 7,57 cmm $^5/_{1000}$m-K_2PtCl_6-Lösung + 45 cmm von Lösung A + + 15 cmm 2n-KJ-Lösung. Titration nach einer Stunde mit $^2/_{100}$n-$Na_2S_2O_3$. Nur die Mittelwerte aus 10 Bestimmungen sind wiedergegeben. Berechneter Wert 3,79 nach der Reaktionsformel:

$$K_2PtJ_6 + 2\,Na_2S_2O_3 = K_2PtJ_4 + 2\,NaJ + Na_2S_4O_6.$$

Zusammensetzung der Lösung A	H_2O	Puffer 6,98	Puffer 6,81	Puffer 6,51	n/10 HCl
Verbraucht cmm 0,02n-$Na_2S_2O_3$	3,81	3,82	3,87	3,91	4,24

Tabelle II. 7,57 cmm K_2PtCl_6-Lösung wechselnder Konzentration (Lösung B) + 45 cmm Pufferlösung $p_H = 6{,}98$ + 15 cmm 2n-KJ-Lösung. Titration nach einer Stunde mit $^2/_{100}$n-$Na_2S_2O_3$.

K_2PtCl_6-Konzentration der Lösung B in Millimol/Liter	1,25	2,5	5	10
Verbraucht cmm 0,02n-$Na_2S_2O_3$...	0,86	1,80	3,84	7,62
	0,96	1,84	3,76	7,72
	0,90	1,94	3,74	7,76
	0,96	1,80	3,84	7,66
	0,94	1,86	3,78	7,70
	0,92	—	3,82	7,64
	0,96	—	3,82	7,62
	0,88	—	3,84	7,62
	0,90	—	3,82	7,74
	0,98	—	3,80	7,62
Mittelwert	0,93	1,85	3,81	7,67
$\sigma = \sqrt{\frac{\Sigma\,\Delta^2}{n-1}}$	0,04	—	0,035	0,055
Berechnet.....	0,95	1,89	3,79	7,57

[1] *K. Linderström-Lang*: Compt. rend. Lab. Carlsberg **21**, Nr. 7 (1936).

Werte, wahrscheinlich infolge einer abnormen Reaktion zwischen Jodoplatinat und Thiosulfat. Um die Aziditätsverhältnisse beim Titrieren festzulegen, wurde der Puffer $p_H = 6{,}98$ gewählt.

Die Genauigkeit und Proportionalität bei dieser Titration gehen aus Tabelle II hervor (s. S. 218).

In Tabelle III und IV sind Versuche teils mit Fällung von KCl, teils mit KCl + NaCl wiedergegeben. *Es zeigt sich, daß alle Werte etwa um 10% zu hoch sind.* Dies mag darauf beruhen, daß die Fällung eine andere Zusammensetzung hat als im Makroversuche. Da die Werte jedoch konstant hoch, reproduzierbar und proportional sind, dürfte die Methode doch verwendbar sein. Wenn man den Thiosulfattiter durch Fällung von KCl-Standardlösungen einstellt, kann man dem Rechnen mit dem Reduktionsfaktor entgehen.

Tabelle III. 7,57 cmm einer KCl-Lösung wechselnder Konzentration (Lösung C). Titrationswerte in $^2/_{100}$n-$Na_2S_2O_3$.

KCl-Konzentration der Lösung C in Millimol/Liter:	2,5	5	10		20
Verbraucht cmm 0,02n-$Na_2S_2O_3$	1,00	—	—	—	—
	1,14	2,04	4,06	4,20	8,48
	1,02	2,18	4,08	4,18	8,46
	1,04	2,16	4,06	4,20	8,14
	1,06	2,08	4,16	4,22	8,34
	—	2,10	4,16	4,28	8,36
	1,02	2,10	4,14	4,00	8,60
	1,00	2,12	4,10	4,26	8,38
	1,06	2,04	4,30	4,26	8,30
	1,10	2,10	4,14	—	8,40
	1,04	2,10	4,06	—	—
	—	—	4,18	—	—
	—	—	4,18	—	—
	—	—	4,14	—	—
	—	—	4,18	—	—
Mittelwert	1,05	2,10	4,14	4,20	8,38
σ	0,045	0,045	0,065	0,087	0.13
$\frac{100\,\sigma}{M} = v$	4,25%	2,2%	1,6%	2,1%	1,6%
Praktische Fehlergrenze	± 8,5%	± 4,4%	± 3,2%	± 4,2%	± 3,2%
Theoretischer Wert	0,95	1,89	3,79	3,79	7,57
Reduktionsfaktor	0,905	0,900	0,917	0,903	0,904

Tabelle IV. 7,57 cmm einer KCl-Lösung wechselnder Konzentration (Lösung C) + 7,57 cmm einer $^2/_{10}$n-NaCl-Lösung. Titrationswerte in $^2/_{100}$n-$Na_2S_2O_3$.

KCl-Konzentration der Lösung C in Millimol/Liter:	0	1,25	2,5	5	10	20
Verbraucht cmm 0,02n-$Na_2S_2O_3$						
	0	(0,96)	1,00	2,06	4,08	(8,68)
	0	0,54	0,98	2,02	4,10	8,36
	0	0,54	0,96	2,00	4,14	8,38
	0	0,52	1,08	2,00	4,08	3,40
	0,08	0,46	1,00	2,18	4,22	—
Mittelwert	0	0,52	1,00	2,05	4,12	8,38
Berechnet	—	0,47	0,95	1,89	3,79	7,57

Trotz aller Vorsichtsmaßregeln bekommt man in vereinzelten Fällen ganz fehlerhafte Werte, was entweder von K-haltigen Verunreinigungen herrührt oder von Verunreinigungen, die freies Jod entwickeln, das vor dem K_2PtJ_6 mit dem $Na_2S_2O_3$ reagiert. In Serienbestimmungen werden jedoch solche Analysen leicht erkannt.

Anwendung auf Gewebe.

Die Gewebeproben werden wie bei der Bestimmung von Na + K[1] behandelt, aber nach der letzten Veraschung mit 3 mal 30 bis 35 cmm Wasser in die Fällungsröhrchen übergeführt und der oben beschriebenen Behandlung unterzogen. Eventuell anwesende kleine Bariummengen stören dabei nicht. Bei Serien von histologischen Schnitten kann man in jeder zweiten Probe Kalium und in den anderen Natrium + Kalium bestimmen und dann das Natrium approximativ als Differenz erhalten. Tabelle V gibt die Ergebnisse eines solchen Versuches wieder.

Tabelle V. *Schweinemagenmukosa* (Fundusteil). Die Gewebeproben waren kreisrunde Gefrierschnitte von 4,03 mm Durchmesser und 25 μ Dicke. Zu jeder Bestimmung wurden zwei benachbarte Schnitte, wie in [1] beschrieben, verarbeitet. Abwechselnde Bestimmung von Na + K (vgl. [1]) und K in der die ganze Dicke der Mukosa umfassenden Schnittserie.

Nummer der Schnitte	cmm $^1/_{50}$ n-Na + K in beiden Schnitten	Nummer der Schnitte	cmm $^1/_{50}$ n-K	cmm $^1/_{50}$ n-Na berechnet
23,24	3,18	26,27	1,93	1,25
45,46	3,30	47,48	1,84	1,46
50,51	3,93	52,53	1,93	2,0
70,71	3,96	72,73	1,75	2,21
77,78	4,56	79,80	2,04	2,52
81,82	4,59	83,84	1,95	2,64
97,98	4,56	99,100	2,25	2,31
105,106	—	108,109	2,30	—

[1] *K. Linderström-Lang*: Compt. rend. Lab. Carlsberg **21**, Nr. 7 (1936).

Am Schlusse sei es mir gestattet, Herrn Prof. *S. P. L. Sörensen* für die gastliche Aufnahme im *Carlsberg Laboratorium* zu danken. Zu vielem Dank bin ich ferner Herrn Dr. *K. Linderström-Lang* für wertvolle Vorschläge und Kritik verpflichtet und endlich danke ich der Leitung des *Karolinischen Instituts in Stockholm* für ein Legat des *Anders Retzii-Stipendienfonds*, wodurch mein Aufenthalt im *Carlsberg Laboratorium* ermöglicht wurde.

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode für die Bestimmung kleinster Kaliummengen beschrieben. Dabei wird das alte Prinzip benutzt, das Kalium als Chloroplatinat zu fällen und dieses nach Umwandlung in die entsprechende Jodverbindung mit Thiosulfat zu titrieren.

Die Methode gestattet die Bestimmung von weniger als 10^{-4} Milliäquivalenten Kalium in reinen Lösungen mit einem Fehler von etwa $1 - 2 \cdot 10^{-6}$ Milliäquivalent.

Kombiniert mit dem von *K. Linderström-Lang* ausgearbeiteten Verfahren kann die Methode auch für Gewebe verwendet werden.

Summary.

A method for the determination of minute quantities of potassium is described. Thereby the following well-known principle is used: Potassium is precipitated as chloroplatinate. This is transformed into the corresponding iodine compound which is titrated with thiosulphate.

By means of this method, less than 10^{-4} milli-equivalents of potassium can be determined in pure solutions, with an approximate error of $1 - 2 \times 10^{-6}$ milli-equivalents.

This method, if combined with the procedure evolved by *K. Linderström-Lang*, may be applied to tissue, also.

Résumé.

Une méthode pour doser des quantités minimes de potassium est décrite. Elle s'appuie sur le vieux principe de précipiter le potassium sous forme de chloroplatinate, que l'on titre par thiosulfate, après l'avoir transformé en iodoplatinate.

A l'aide de cette méthode, on peut doser, avec une erreur de $1—2 \times 10^{-6}$ milli-équivalents, environ, moins de 10^{-4} milli-équivalents de potassium.

Si l'on combine le procédé avec celui développé par *K. Linderström-Lang*, on peut s'en servir pour le dosage dans les tissus.

Aus dem Institut für allgemeine und experimentelle Pathologie der Universität Wien.

Einige neue Enteiweißungsmethoden.

Von

F. Rappaport und **J. Reifer.**

(Eingegangen am 19. Februar 1937.)

Im Verlaufe mikroanalytischer Untersuchungen über die Bestimmung von höheren Alkoholen und Zuckern mit Perjodat waren wir gezwungen, nach neuen Enteiweißungsverfahren zu suchen, die speziellen Anforderungen entsprechen sollten. Erwünscht war u. a. eine Enteiweißung mittels Metallsalzen, die einerseits vollständige Enteiweißung, anderseits metallfreie Filtrate gewährleisten sollte. Obwohl es uns bisher noch nicht gelungen ist, eine Schwermetallenteiweißung zu finden, die unseren Anforderungen voll entsprochen hätte, machten wir im Verlaufe unserer Untersuchungen einige Beobachtungen, deren Mitteilung wünschenswert erscheint.

Bei der Verwendung der Hydroxyde des Aluminiums, Thors und Cadmiums als Enteiweißungsmittel zeigte es sich, daß trotz der Unlöslichkeit der Hydroxyde, die eine gravimetrische Bestimmung der betreffenden Metalle ermöglicht, für uns eine Verwendbarkeit deshalb nicht in Betracht kam, weil durch Umsetzung mit den im Blut enthaltenen Hydroxylverbindungen (Zucker, Milchsäure usw.) lösliche Komplexe entstehen und dadurch unvermeidlich Metall ins Filtrat gelangt.

Zur Überprüfung des Ausmaßes der Enteiweißung mit den nachstehend unter I bis VI angegebenen Fällungsmitteln wurden in den jeweiligen Filtraten Stickstoffbestimmungen nach der von *F. Rappaport* beschriebenen Methode[1] (Bestimmung der Ammonsalze nach *Kjeldahl*-Aufschluß durch Titration mit Hypobromit) vorgenommen. Es wurde normales und pathologisches Blut und Serum verwendet und die nach Enteiweißung erhaltenen Werte sind aus der auf S. 225 angeführten Tabelle zu ersehen.

[1] *F. Rappaport*: Mikrochemie des Blutes, Wien. 1934. S. 84. — Klin. Wochenschr. **12**, 1084 (1933). — Mikrochem. **14**, 63 (1933).

I. Aluminiumhydroxyd-Enteiweißung.

Prinzip der Methode: Kalium-Aluminiumsulfat-Lösung wird mit einer wäßrigen Lösung von Natriumacetat versetzt, worauf in das Gemisch eine gemessene Menge Blut hineinpipettiert wird. Das Aluminiumhydroxyd fällt durch Kochen im Wasserbad aus (Hydrolyse) und verursacht eine vollständige Enteiweißung. Das Filtrat wird nach der oben erwähnten Mikromethode auf den Reststickstoffgehalt untersucht.

Reagenzien: 4,5%ige CH_3COONa-Lösung (I).
4,3%ige Alaunlösung (II). $KAl(SO_4)_2 . 12\,H_2O$ [De Haën].

Ausführung: In einer Eprouvette werden 11,6 ccm Reagens I mit 4 ccm Reagens II versetzt. In die klare Lösung werden 0,4 ccm Untersuchungsmaterial (Blut, Serum) hineinpipettiert. Die Blutpipette wird durch mehrmaliges Aufziehen und Ausblasen der Lösung gewaschen. Das Reagensglas wird drei Minuten lang ins kochende Wasserbad gestellt (zur Bestimmung der Leerwerte wurden die Reagenzien ohne Blut derselben Behandlung unterzogen). Nach dem Erkalten wird durch ein Rundfilter (7 cm, Schleicher & Schüll Nr. 597) filtriert. Vom Filtrat werden zweimal je 5 ccm Inhalt zur Veraschung entnommen. Resultate: Tabelle.

II. Aluminiumwolframat-Enteiweißung.

Prinzip der Methode: Blut (Serum) wird in eine Natriumwolframatlösung einpipettiert und mit Alaun versetzt. Das gebildete Aluminiumwolframat fällt das Eiweiß und ergibt nach kurzem Kochen im Wasserbad ein klares Filtrat.

Reagenzien: 0,4%ige Natriumwolframatlösung (I).
2,15%ige Alaunlösung (II).

Ausführung: Zu 11,6 ccm Reagens I werden 0,4 ccm Blut (Serum) unter Beachtung der üblichen analytischen Kautelen einpipettiert und mit 4 ccm Reagens II versetzt. Das Reagensglas wird drei Minuten lang in heißes Wasser gestellt. Nach dem Erkalten wird wie oben filtriert und vom Filtrat je 5 ccm für jede Bestimmung entnommen. Die Veraschung muß in diesem Falle mit Titan-Schwefelsäure[1] vorgenommen werden, wobei die Verbrennung auf Asbestplatten durchzuführen ist. Resultate: Tabelle.

III. Thoriumhydroxyd-Enteiweißung.

Prinzip der Methode: Thoriumchlorid wird mit Natronlauge in Anwesenheit von Natriumsulfat als Thoriumhydroxyd gefällt. Im Filtrat wird der Reststickstoff nach Veraschung mit Phosphor-Molybdänsäure (P. M. S.) wie üblich bestimmt.

[1] *F. Rappaport*: loc. cit. S. 87.

Reagenzien: 1,3%ige Thoriumchloridlösung (I).
Natriumhydroxyd-Natriumsulfat-Lösung (II) nach folgender Angabe: 2 g Natriumsulfat werden in einem 100 ccm fassenden Meßkolben in etwas Wasser gelöst und mit 20 ccm 1n-Natronlauge versetzt. Sodann füllt man mit Wasser bis zur Marke auf.

Ausführung: In 11,6 ccm Reagens I werden 0,4 ccm Blut, nachher 4 ccm Reagens II einpipettiert. Das Reagensglas wird ins heiße Wasserbad gestellt. Nach Erkalten wird filtriert und 5 ccm Filtrat für je eine Bestimmung verwendet.

Die Enteiweißung mittels Thoriumhydroxyd läßt sich besonders bequem durchführen und liefert bei rascher Filtration klare Filtrate. Ähnlich wie Thor verhält sich Zirkon.

Bei der Prüfung dieser Methode konnten wir den überraschenden Effekt feststellen, *daß neben dem Eiweiß auch Zucker gefällt wird.* Über die quantitative Fällung des Zuckers und über die damit im Zusammenhang stehenden weiteren mikroanalytischen Möglichkeiten (Zuckerfällung bei Bestimmung der Milchsäure) sind bereits Untersuchungen im Gange, deren Ergebnisse wir demnächst veröffentlichen werden.

IV. Calciumfluorid-Enteiweißung.

Prinzip der Methode: Zu einer Natriumfluoridlösung wird Blut und Calciumchlorid zugefügt. Mit dem Ausfallen des Calciumfluorids wird unter Kochen auf dem Wasserbad das Bluteiweiß quantitativ mitgefällt.

Reagenzien: 0,65%ige Natriumfluoridlösung (I).
3%ige Calciumchloridlösung ($CaCl_2$ wasserfrei, reinst) (II).

Ausführung: In 11,6 ccm Reagens I werden 0,4 ccm Blut und 4 ccm Reagens II einpipettiert und fünf Minuten lang auf dem Wasserbad gekocht. Nach dem Erkalten wird filtriert und für eine Bestimmung 5 ccm Filtrat entnommen.

V. Calciumphosphat-Enteiweißung.

Prinzip der Methode: Eine Calciumchloridlösung wird mit einem Gemisch von primärem und sekundärem Phosphat versetzt ($p_H = 7$). Mit dem gefällten grobflockigen tertiären Calciumphosphat wird das Eiweiß des Blutes niedergeschlagen.

Reagenzien: 5 g Calciumchlorid (wasserfrei) werden in etwas Wasser gelöst und im Meßkolben mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. Von dieser Lösung werden 10,7 ccm entnommen und in einem 100 ccm fassenden Meßkolben mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. (I.)
10 g sekundäres Kaliumphosphat und 5 g primäres Kaliumphosphat werden im 100 ccm fassenden Meßkolben gelöst und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. (II.)

Ausführung: In 11,6 ccm Reagens I werden 0,4 ccm Blut und 4 ccm Reagens II einpipettiert. Das Reagensglas wird drei Minuten lang im Wasserbad erhitzt und nachher zwei- bis dreimal kräftig durchgeschüttelt. Nach dem Erkalten wird filtriert und, wie oben beschrieben, weiterverarbeitet. Diese Enteiweißung liefert grobflockige, rasch filtrierbare Niederschläge.

VI. Kieselsäure-Enteiweißung.

Prinzip der Methode: Aus einer Natriumsilikatlösung, die auf eine entsprechende Azidität gebracht wird, scheidet sich Kieselsäure grobflockig aus, die das Eiweiß des Blutes bei Gegenwart von Neutralsalzen quantitativ niederschlägt.

Reagenzien: 10%ige Natriumsilikatlösung (I). ($Na_2SiO_3 . 8\,H_2O$ Kahlbaum, reinst).
Phosphorsäure-Kochsalz-Lösung (II). 19,0 ccm 1 m-H_3PO_4 werden in einen 100 ccm fassenden Meßkolben eingebracht, 2 g Kochsalz in etwas Wasser gelöst zugesetzt und bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt.

Ausführung: 11,6 ccm Reagens II werden mit 4 ccm Reagens I gemischt und in einem heißen Wasserbad so lange belassen, bis eine leichte Trübung eintritt. Sodann werden in das abgekühlte Gemisch 0,4 ccm Blut eingetragen und das Reagensglas wieder eine Minute lang ins kochende Wasserbad gestellt. Wird dagegen das Blut in ein Reagensgemisch gebracht, das nicht vorerst zur Trübung gebracht wurde (Reifung), so ist die Enteiweißung nicht vollständig und die Lösung über dem Bodenkörper ist milchig trüb. Der Niederschlag erscheint bei gereiften Lösungen sehr grobkörnig und kompakt und die Filtration geht außerordentlich rasch vor sich. Vom Filtrat werden zweimal je 5 ccm zur Veraschung entnommen.

In der nachstehenden Tabelle sind die Resultate von Stickstoffbestimmungen angegeben, die nach den unter I bis VI beschriebenen Enteiweißungen in den jeweiligen Filtraten gefunden wurden.

Tabelle I.

Enteiweißung mit	Blut I path.	Serum I path.	Blut II normal	Serum III normal
Phosphor-Molybdänsäure	79,3	80,5	36,8	28,6
Aluminiumhydroxyd	80,2	80,2	43,5	31,7
Aluminiumwolframat	69,7	69,7	32,0	23,8
Thoriumhydroxyd	73,9	74,6	29,9	24,3
Calciumfluorid	94,4	97,7	65,3	61,5
Calciumphosphat	126,7	—	85,8	83,2
Kieselsäure	97,0	99,0	47,4	35,4

Als Testwert diente die schon früher erwähnte Mikrobestimmung des Rest-N nach Enteiweißung mit Phosphor-Molybdänsäure.

Allen Enteiweißungsmethoden gemeinsam ist die restlose Fällung der nativen Eiweißkörper, was die negative Sulfo-Salizylsäureprobe der untersuchten Sera in Blutproben beweist. Die Abweichungen von den Testwerten der P. M. S.-Fällung sind darauf zurückzuführen, daß von den verwendeten Enteiweißungsmitteln die durch Sulfosalizylsäure nicht fällbaren Verbindungen mehr oder weniger mitgefällt werden. Bekanntlich werden ja bei Anwendung verschiedener Verfahren zur Enteiweißung im gleichen Substrat verschieden hohe Rest-Stickstoffwerte gefunden und auf dieser Tatsache beruht ja die Bestimmung des sog. „Differenz"- oder „Doppel"-Stickstoffes, über dessen Bedeutung unter pathologischen Verhältnissen bereits eine große Literatur besteht. Welche der hier beschriebenen neuen Enteiweißungsmethoden für die nähere Charakterisierung der „Nichtharnstoff-Fraktion" des Rest-N wertvoll sein wird, müssen speziell darauf gerichtete Untersuchungen lehren. Uns erscheint es besonders wichtig, daß die Fällungen mit Calciumfluorid, Calciumphosphat und Kieselsäure es ermöglichen, Albumosen, Peptone und andere eiweißähnliche Verbindungen von den genuinen Eiweißkörpern abzutrennen und dann im Filtrat unter Zuhilfenahme der anderen Methoden von den niedrigeren Eiweißspaltprodukten zu scheiden.

Die verschiedene Brauchbarkeit der einzelnen Verfahren beruht jedoch nicht nur auf dem wechselnden Gehalt der Filtrate an hochmolekularen Proteinderivaten, sondern auch auf dem Gehalt an „nicht Rest-N enthaltenden" Körpern (z. B. Albumin, Pepton usw.). Je nach der gewählten Enteiweißungsmethode werden nämlich verschiedene dieser Verbindungen mitgerissen und so aus der übrigbleibenden Lösung entfernt. Daß dies für die weitere analytische Bearbeitung von sehr großem Wert ist, liegt auf der Hand, da viele dieser Körper sonst erst auf mehr oder weniger umständliche Weise entfernt werden müssen, wenn man andere ähnlich reagierende Substanzen nachweisen, bestimmen oder gar isolieren will. Dazu kommt, daß viele Verfahren mit Reagenzien arbeiten, welche zum Teil wenigstens in der Lösung zurückbleiben, so daß die Filtrate dann entweder gar nicht oder erst nach Entgiftung für physiologische und therapeutische Zwecke benutzt werden können. Dann darf man auch nicht außer acht lassen, daß bei weiterer analytischer Verarbeitung der Filtrate viele der verwendeten Reagenzien stören können, sodaß je nach der Art der beabsichtigten Verarbeitung entsprechende Enteiweißungsmethoden verwendet werden müssen. Wir möchten betonen, daß wir die neuen Methoden nicht nur an normalem Menschen- und Tierblut geprüft, sondern auch bei verschiedenen Patienten Rest-N-Bestimmungen damit durchgeführt haben. Dabei zeigte es sich immer wieder, daß die

verschiedene Höhe des ermittelten Rest-N für jedes der geschilderten Fällungsmittel charakteristisch und bedingt ist durch den Gehalt des zu analysierenden Blutes an hochmolekularen N-haltigen Nichteiweißkörpern.

Zusammenfassung.

Es wurde festgestellt, daß mit Aluminiumhydroxyd, Aluminiumwolframat, Thoriumhydroxyd, Zirkonhydroxyd, Calciumfluorid, Calciumphosphat und Kieselsäure eine Enteiweißung von Blut oder Serum möglich ist. An Hand von Rest-Stickstoffbestimmungen in den enteiweißten Lösungen, verglichen mit der Testprobe nach P. M. S.-Fällung, ergeben sich wechselnde Werte, die auf die verschiedene Fällbarkeit stickstoffhaltiger Nichteiweißverbindungen zurückzuführen sind.

Summary.

It has been established that deproteinization of blood or serum may be effected by aluminium hydroxide, aluminium tungstate, thorium hydroxide, zirconium hydroxide, calcium fluoride, calcium phosphate and silicic acid. Determinations of non protein nitrogen have been performed in the deproteinized solutions, in comparison with a test sample previously subjected to a phosphomolybdic acid precipitation. Thereby varying results are obtained due to the individual precipitability of the different non-proteinic nitrogen compounds.

Résumé.

On a constaté qu'une défécation du sang et du sérum peut être réalisée par l'hydroxyde ou le tungstate d'aluminium, l'hydroxyde de thorium, l'hydroxyd de zirconium, le fluoride ou le phosphate de calcium et par l'acide silicique. Dans les solutions déféquées, l'azote résiduel a été dosé en comparaison avec l'étalon reçu par défécation par de l'acide phosphomolybdique. Les résultats obtenus varient selon la précipitabilité différente des divers composés azoteux non-protéïniques.

Aus dem analytischen und pharm.-chemischen Institut der Kgl. Ungarischen Pázmány Péter Universität, Budapest, Vorstand: Prof. Dr. *T. Széki*.

Osmiumsäure als Redoxindikator bei der maßanalytischen Bestimmung von Arsenit mit Kaliumbromat.

Von

L. Szebellédy und **W. Madis.**

(Eingegangen am 23. Februar 1937.)

Vor einigen Jahren wurde die kolloidale rote Modifikation des Selens als Redoxindikator zur Bestimmung des Arsenit-Ions mit Kaliumbromat empfohlen.[1] Auf der Suche nach weiteren in Gegenwart von freien Halogenen anwendbaren Redoxindikatoren fanden wir neuerdings, daß das Apomorphin unter bestimmten Versuchsbedingungen bei der Bestimmung des Antimonit-Ions mit Kaliumbromat als reversibler Indikator benützt werden kann.[2]

Die vorliegenden Untersuchungen befassen sich mit der Frage, ob die Osmiumsäure und das daraus durch Einwirkung von reduzierenden Stoffen entstehende blauschwarze kolloidale metallische Osmium in Gegenwart von freien Halogenen als reversibler Redoxindikator angewendet werden könne.

Orientierungsversuche haben gezeigt, daß schwach schwefelsaure Arsenitlösung, mit wenig Osmiumsäure versetzt, sich sofort tief blauschwarz färbt und sich bei Hinzufügen der äquivalenten Menge von Kaliumbromat wieder entfärbt. Der Versuch kann in beiden Richtungen öfters wiederholt werden; das kolloidale metallische Osmium verhält sich also auch in Gegenwart von freiem Halogen als reversibler Redoxindikator.

Die Untersuchungen bezüglich der optimalen Menge Osmiumsäure, der günstigsten Säurekonzentration und Arbeitstemperatur ergaben, daß man nicht zu viel Osmiumsäure anwenden darf, weil das durch Arsenit reduzierte kolloidale Osmium koaguliert und das Brom des überschüssigen Kaliumbromats diese größeren Teilchen nur langsam zu farbloser Osmiumsäure oxydieren kann, sodaß man leicht über den Endpunkt hinaus titriert. Wenn dagegen zu wenig Osmiumsäure zugefügt wird, verzögert

[1] *L. Szebellédy* u. *K. Sik*: Ztschr. analyt. Chem. **97**, 186 (1934).
[2] *L. Szebellédy* u. *K. Sik*: Ztschr. analyt. Chem. **108**, 81 (1937).

sich die Reduktion der Osmiumsäure und das ausgeschiedene kolloidale Osmium färbt die Lösung nur sehr schwach. Nach unseren Erfahrungen sind ungefähr 2,5 bis 5,0 mg Osmiumsäure anzuwenden. Die zu untersuchende Lösung darf ferner nicht allzu sauer sein; je stärker sauer sie nämlich ist, desto langsamer verläuft die Reduktion. Deshalb darf die Lösung in bezug auf Schwefelsäure höchstens $^1/_{10}$ normal sein. Bei dieser Säurekonzentration bewirken am Ende der Titration 1 bis 2 Tropfen der Bromatlösung einen sehr scharfen Umschlag von dunkelblau zu farblos; jedoch werden 0,15 ccm Bromat weniger als berechnet verbraucht. Wenn die Lösung in bezug auf Schwefelsäure nur $^2/_{1000}$ normal ist, ist das Reaktionsende ideal scharf, es werden aber etwa 0,5 ccm Bromat weniger als berechnet verbraucht. Wenn vor dem Versetzen mit dem Indikator 10 Minuten lang Kohlensäure durch die Lösung durchgeleitet wird, verringert sich der Unterschied zwischen der berechneten und verbrauchten Bromatmenge auf ungefähr 0,1 ccm. Dadurch ist bewiesen, daß unterhalb einer gewissen Säurekonzentration der gelöste Luftsauerstoff bei der Oxydation des Arsenit-Ions in Gegenwart von Osmiumsäure bzw. kolloidalem Osmium eine Rolle spielt. Die Differenz von 0,1 ccm zwischen berechneter und gefundener Menge, welche auch nach Austreibung des Luftsauerstoffes aus der Arsenitlösung noch bestehen bleibt, rührt daher, daß auch die Bromatlösung mit Luftsauerstoff gesättigt ist, der das Ergebnis der Titration in geringem Maße beeinflußt.

Unsere Versuche, die zwischen dem Luftsauerstoff und dem Arsenit-Ion verlaufende induzierte Reaktion zu verhindern, ergaben, daß dies durch Zusatz von verhältnismäßig wenig Natriumbromid gelingt und daß dann auch bei der niedrigen Säurekonzentration die berechnete Bromatmenge verbraucht wird. Allzuviel Natriumbromid darf aber nicht zugesetzt werden, da eine größere Elektrolytmenge — ebenso wie Erwärmung — das kolloidale Osmium koaguliert; Erwärmen ist aber auch unnötig, da die Reaktion schon bei Zimmertemperatur vollständig verläuft.

Die oxydimetrische Bestimmung des Arsenit-Ions mit $^1/_{10}$ n-Kaliumbromatlösung und Osmiumsäure als Redoxindikator ist also folgendermaßen durchzuführen: Die neutrale, das Arsen in der dreiwertigen Form enthaltende Lösung wird mit 5 ccm $^1/_{10}$ n-Schwefelsäure versetzt und mit destilliertem Wasser auf 50 ccm aufgefüllt; dann werden 0,25 g Natriumbromid und 2 ccm 0,25%ige Osmiumsäurelösung hinzugefügt, wobei sich die Flüssigkeit tief schwarzblau färbt. Dann läßt man die $^1/_{10}$ n-Kaliumbromatlösung zufließen, bis die dunkelblaue Farbe in graublau übergeht (etwa 0,1 bis 0,2 ccm weniger Bromat als dem Äquivalenzpunkt entspricht). Hierauf wird die Bromatlösung nur tropfenweise zugefügt und nach jedem Tropfen 20 bis 30 Sekunden lang gewartet, bis bei dem letzten Tropfen die Flüssigkeit gerade farblos wird. Diese Vorschriften sollen möglichst genau

eingehalten werden, da Veränderungen der Versuchsbedingungen Störungen verursachen können.

Wenn man sich durch Zurücktitrieren davon überzeugen will, daß sich Osmiumsäure als Redoxindikator reversibel verhält, ist es von Vorteil, die schon fertig titrierte Lösung etwas zu erwärmen und erst dann die Arsenitlösung zuzusetzen. Für die Ausscheidung des kolloidalen Osmiums ist ein Überschuß von etwa 0,30 ccm Arsenitlösung nötig. Nach einer Minute ist die Flüssigkeit nur blaß blaugrau, nach 2 bis 3 Minuten aber tiefblau gefärbt. Wenn man nun neuerlich $^1/_{10}$ n-Kaliumbromat zusetzt, so wird zur Oxydation des Osmiums die gleiche Menge, also etwa 0,30 ccm, verbraucht, wie vorher zu der Reduktion der Osmiumsäure von der $^1/_{10}$ n-Arsenitlösung verbraucht wurde.

Beleganalysen des beschriebenen Verfahrens siehe:

Tabelle I.

Angew. As_2O_3 ($\sim {}^1/_{10}$ n) ccm	10	20	30
Verbr. $KBrO_3$ ($^1/_{10}$ n) ccm	10,00, 10,01, 10,01 10,02, 10,01, 10,02	20,03, 20,04, 20,02 20,02, 20,03, 20,02	29,94, 29,94, 29,96 29,94, 29,95, 29,94
Mittelwert	10,01	20,03	29,95
Berechnet $KBrO_3$	10,01	20,03	30,04
Differenz ccm ...	± 0,00	± 0,00	— 0,09

Hierbei wurde der Berechnung der für 10 bzw. 30 ccm Arsenit nötigen Bromatmenge der Mittelwert des für 20 ccm Arsenit verbrauchten Bromats zugrunde gelegt. Die geringe Differenz zwischen den Parallelversuchen der einzelnen Versuchsreihen beweist, daß das Ende der Reaktion sehr scharf beobachtbar ist.

Um festzustellen, daß der Indikator den wahren Endpunkt der Titration anzeigt, titrierte Herr *J. Jónás* je 20 ccm der Arsenitlösung auf potentiometrischem Wege. Tabelle II zeigt die Versuchsergebnisse.

Tabelle II.

ccm $^1/_{10}$ n-$KBrO_3$ (für 20 ccm $\sim {}^1/_{10}$ n-As_2O_3)	
potentiometrisch	mit Osmiumsäure
20,065 ccm	20,03 ccm
20,070 „	20,04 „
20,065 „	20,02 „
	20,02 „
	20,03 „
	20,02 „
Mittelwert: 20,067 ccm	Mittelwert: 20,03 ccm

Es ist ersichtlich, daß die Resultate der potentiometrischen Titration und der Titration mit Osmiumsäure als Indikator gut übereinstimmen.

Wir versuchten nun, die beschriebene Methode *mikroanalytisch* auszuwerten und arbeiteten dabei nach den oben gegebenen Vorschriften, aber in zehnmal kleinerem Maßstab; bei diesen Versuchen wurde nur ein Zwanzigstel der Indikatormenge angewendet.

Ausführung: Die neutrale Lösung, welche das Arsen in dreiwertiger Form enthält, wird in einem 25 ccm fassenden, farblosen Erlenmeyerkolben mit 0,50 ccm $^1/_{10}$ n-Schwefelsäure und 1 ccm 2,5%iger Natriumbromidlösung versetzt und mit destilliertem Wasser auf 5 ccm aufgefüllt; dann wird 0,1 ccm 0,25%ige Osmiumsäure zugefügt. Sämtliche Reagenzien werden aus Feinpipetten mit 0,01 ccm Teilung eingemessen. Die Titrierlösung, $^1/_{10}$ n-Kaliumbromat, wird aus einer 3 ccm fassenden Mikrobürette mit 0,01 ccm-Teilung so lange tropfenweise zugefügt, bis die Lösung — bei etwa 0,01 bis 0,02 ccm weniger als dem Äquivalenzpunkt entspricht — nur mehr blaß blaugrau gefärbt ist. Dann wird die Titration mit Bruchteilen eines Tropfens fortgesetzt und jedesmal 20 bis 30 Sekunden gewartet, bis endlich die Flüssigkeit von dem letzten Bruchteil eines Tropfens gerade entfärbt wird. Wenn man die Farbe der Lösung im Vergleich mit 5 ccm Wasser, welche sich in einem gleichen Erlenmeyerkolben befinden, beurteilt, kann man den Endpunkt der Reaktion sehr scharf beobachten. Die Vorschriften sollen möglichst genau eingehalten werden. Beleganalysen siehe:

Tabelle III.

Angew. As_2O_3 ($\sim {}^1/_{10}$ n) ccm	1,000	2,000	3,000
Verbr. $KBrO_3$ ($^1/_{10}$ n) ccm	1,004, 1,004, 1,001 1,003, 1,005, 1,003	2,004, 2,004, 2,003 2,008, 2,008, 2,007	3,013, 3,012, 3,013 3,015, 3,014, 3,015
Mittelwert	1,003	2,006	3,013
Berechnet $KBrO_3$	1,004	2,007	3,011
Differenz ccm ...	— 0,001	— 0,001	+ 0,002

Die hier angegebenen berechneten Bromatwerte wurden durch Umrechnung des Resultats der potentiometrischen Titration von 20 ccm der gleichen Arsenitlösung ermittelt. Die geringe Differenz zwischen den Parallelversuchen der einzelnen Versuchsreihen beweist auch hier, daß der Endpunkt der Reaktion sehr scharf ist. Die Differenz zwischen den Resultaten der Titration mit Osmiumsäure als Indikator und den aus der potentiometrischen Titration berechneten Werten liegt innerhalb der Fehlergrenzen, sodaß die auf zwei verschiedenen Wegen erhaltenen Resultate als identisch betrachtet werden können.

Die *mikro*-maßanalytische Bestimmung ist nicht nur dann angebracht, wenn sehr geringe Arsenmengen bestimmt werden sollen. Da Osmiumsäure verhältnismäßig teuer ist, bedeutet der Umstand, daß man bei der mikro-maßanalytischen Bestimmung für eine Titration nur 0,25 mg Osmiumsäure benötigt, die weniger als einen Groschen kostet, einen weiteren Vorteil. Übrigens kann man die titrierten Lösungen sammeln und daraus die Osmiumsäure durch ein verhältnismäßig einfaches Verfahren zurückgewinnen.

Zusammenfassung.

Die Eignung der Osmiumsäure als Redoxindikator bei der Arsenitbestimmung mit Bromat wird untersucht. Unter bestimmten Bedingungen sind Makro- und Mikrotitrationen durchgeführt worden. Die Verläßlichkeit des Endpunktes der Titration wird durch Vergleich mit potentiometrischen Titrationen sichergestellt und die Genauigkeit durch Reihenbestimmungen bewiesen.

Summary.

Osmium tetroxide has been investigated regarding its suitability for being used as a redox-indicator, in the arsenite determination by means of bromate. Macro- and microtitrations have been performed under defined conditions. The reliability of the endpoint of titration has been ensured by comparison with potentiometric titration, and the accuracy of the new method has been proved by sets of determinations.

Résumé.

L'acide osmique fut étudié, concernant son aptitude de figurer comme indicateur d'oxydo-réduction dans le dosage d'arsénite au moyen de bromate. Le macro- et le microtitrage ont été exécutés sous des conditions définies. On a établi la sûreté du virage par comparaison avec des titrations potentiométriques; l'exactitude de la méthode a été prouvée par des dosages en série.

Fortlaufende Literaturübersicht über Arbeiten mikrochemischen Inhaltes.[1]

Von

P. Haas.

I. Anorganische (präparative und analytische) Chemie.[2]

Benedetti-Pichler, A. A. und *Spikes, W. F.* (Chem. Laboratories of the Washington Square College, New York University): Studies in qualitative separations on a micro scale. II. Separations in the ammonium sulfide group. Mikrochem., *Molisch*-Festschr., 3 (1936).

Benedetti-Pichler, A. A. und *Spikes, W. F.* (ebenda): On methods of separation in the aluminium-chromium group. Mikrochem., *Molisch*-Festschr., 36 (1936).

Berg, R., Fahrenkamp, E. S. und *Roebling, W.* (Chem. Lab. der Albertus-Univ., Königsberg, Preußen): Die mikroanalytische Verwendung des „Thionalids". Mikrochem., *Molisch*-Festschr., 42 (1936).

Böttger, W. (Chem. Abt. des Physik.-chem. Inst. der Univ. Leipzig): Über Ausführung mikrochemischer Reaktionen. Mikrochem., *Molisch*-Festschr., 47 (1936).

Brouckère, Lucia de und *Petit, R.* (keine Ortsangabe): Sur le dosage colorimétrique de l'argent à l'état de sulfure colloïdal. Bull. Soc. chim. de Belg. 45, 717 (1936).

Caldwell, J. R. und *Moyer, H. V.* (Chemistry Dept. of the Ohio State Univ., Columbus, O.): The use of crotonaldehyde to reduce the post-precipitation of zinc on copper sulfide. Journ. Amer. chem. Soc. 59, 90 (1937).

Eegriwe, E. (Analyt. Lab. der Univ. Riga, Lettland): Über einen neuen Farbnachweis für Magnesium. Ztschr. analyt. Chem. 108, 34 (1937).

---

[1] Seit Anfang Januar 1937.

[2] *Durchgesehen werden*: Mikrochem.; Monatsh. Chem.; Ber. Dtsch. chem. Ges.; Ztschr. anorgan. allg. Chem.; Ztschr. analyt. Chem.; Ztschr. physikal. Chem.; Angew. Chem.; Chem.-Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; Journ. prakt. Chem.; Naturwiss.; Helv. chim. Acta; Rec. Trav. chim. Pays-Bas; Chem. Weekbl.; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. (russ.); Journ. chem. Soc. London; Analyst; Proceed. Roy. Soc., London; Nature; Compt. rend. Acad. Sciences; Bull. Soc. chim. France; Gazz. chim. Ital.; Journ. Amer. chem. Soc.; Ind. engin. Chem., Analyt. Ed.; Journ. Indian chem. Soc.; Bull. chem. Soc. Japan; Journ. Soc. chem. Ind. Japan; Tôhoku Sci. Rep., I. Ser.; Inst. Phys. Chem. Research, Japan, Sci. Papers.

Feigl, F. (II. Chem. Inst. der Univ. Wien): Organic reagents in inorganic analysis. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **8**, 401 (1936). (Übersicht.)

Franke, K. W., *Burris, R.* und *Hutton, R. S.* (South Dakota State College, Brookings, S. D.): A new colorimetric procedure adapted to selenium determination. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **8**, 435 (1936).

Furman, N. H. und *State, H. M.* (Frick Chemical Labor., Princeton, N.-J., U. S. A.): Determination of semi-microquantities of phosphates in the form of a new complex compound, $[CO(NH_3)_5NO_3]H_3PMo_{12}O_{41}$, and some observations on analogous arsenic and germanium compounds. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **8**, 420 (1936).

Gurewitsch, W. G. (Phys.-chem. Labor. des Ukrain. Zentralinstitutes für Arbeitshygiene und Berufskrankheiten, Charkow): Kolorimetrie mit Hilfe einer Standardreihe. Journ. Russ. phys.-chem. Ges. (russ.) Journ. f. allg. Chem. (**68**), **6**, 1433 (1936).

Hegedüs, Dr. *M.* (I. Chem. Inst. der Königl. Ung. Péter-Pázmány-Univ., Budapest): Über die Mikro- und Halbmikrotrennung und -bestimmung des Natriums und Kaliums. Ztschr. analyt. Chem. **107**, 166 (1936).

Hernler, F. und *Pfenigberger, R.* (Chem. Inst. der Univ. Innsbruck): Abscheidung kleiner Metallmengen aus großen Flüssigkeitsvolumen durch Elektrolyse. Mikrochem., *Molisch*-Festschr., 218 (1936).

Jantsch, Prof. Dr. *G.* (Vorstand des Inst. für allg. u. anorgan.-chem. Technologie u. analyt. Chem. der Techn. u. Montan. Hochschule Graz-Leoben in Graz): Über elektrometrische Bestimmungsmethoden der seltenen Erden. Österr. Chemiker-Ztg. **40**, 77 (1937).

Jones, F. T. und *Mason, C. W.* (Cornell Univ., Ithaca, N.-Y., U. S. A.): Microscopical qualitative analysis of antimony and bismuth. Tetraethylammonium iodide as a reagent. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **8**, 428 (1936).

Kemula, W. und *Michalski, M.* (Inst. für anorgan. Chem. der Johann-Kasimir-Univ., Lwów): Studia polarograficzne. IV. Zjawisko „egzaltacji" prądów granicznych. Wpływ tlenu na wartość „prądów granicznych" różnych kationów. (Etudes polarographiques. IV. Le phénomène d'exaltation des courants limites. L'influence de l'oxygène sur la valeur des courants limites de divers cations.) Roczniki Chemji **16**, 535 (1936).

Kolthoff, I. M. und *Lingane, J. J.* (School of Chemistry of the Inst. of Technology, Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minn.): The potentiometric iodide silver titration at extreme dilutions. Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 2457 (1936).

Kolthoff, I. M. und *Lingane, J. J.* (School of Chemistry of the Inst. of Technology, Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minn.): The detection of copper with phenolphthalin-cyanide reagent. Mikrochem., *Molisch*-Festschr., 274 (1936).

Lewis, D. (Dept. of Chemistry, The City College of the City of New York, New York): Über die colorimetrische Bestimmung des Titans in Gegenwart von Bromverbindungen. Ztschr. analyt. Chem. **107**, 408 (1936).

Lundgren, H. P. (Lab. of Physiol. Chem., Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minn.): A catalytic method for determination of iodine. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 413 (1937).

Mika, J. (Sopron, Ungarn): Zur Mikrotitration der sehr schwachen Basen. Mikrochem., *Molisch*-Festschr., 319 (1936).

Orlenko, A. F. und *Fessenko, N. G.* (Lab. für analyt. Chem., Univ. Gorki, USSR.): Zur Frage der Anwendung der Pikrinsäure bei der qualitativen mikrochemischen Analyse. Ztschr. analyt. Chem. **107**, 411 (1936).

Pjankow, W. A. (Donjec-Institut für Arbeitshygiene und -pathologie): Zur Frage der Absorption von Quecksilberdämpfen mit jodierter Kohle. Journ. Russ. phys.-chem. Ges. (russ.) Journ. f. allg. Chem. (68), **6**, 1528 (1936).

Stone, W. (Chemistry Dept. of the Univ. of California, Los Angeles): The use of chromous sulfate in the removal of oxygen from a stream of gas. A comparison with other oxygen absorbents. Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 2591 (1936). Neuer Oxydoreduktionsindikator als Reagens auf kleine O_2-Mengen.

Tananaeff, N. A. und *Romanjuk, A. N.* (Analyt. Lab. des Industrie-Institutes, Kiew): Tüpfelmethode zum Nachweis von Osmium. Ztschr. analyt. Chem. **108**, 30 (1937).

Wada, I. und *Ishii, R.* (Inst. of Phys. a. Chem. Research, Komagome, Hongo, Tokyo): On the detection and separation of rhenium. Inst. Phys. Chem. Research, Japan, Sci. Papers **31**, 55 (1937). Mit Halbmikro- bis Mikromengen.

Willard, H. H. und *Fogg, H. C.* (Chem. Lab. of the Univ. of Michigan, Ann Arbor, Mich.): The separation of gallium and its colorimetric determination by means of quinalizarin. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 40 (1937).

II. Physikalische und physikalisch-chemische Methoden.[1]

Abramson, H. A., Moyer, L. S. und *Voet, A.* (Biol. Lab., Long Island Biological Association, Cold Spring Harbor, Long Island, N.-Y.): A vertical microelectrophoresis cell with non-polarizable electrodes. Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 2362 (1936).

Branch, G. E. K. und *Nixon, A. K.* (Chem. Lab. of the Univ. of California, Berkeley, Cal.): The rates of alcoholysis of acyl chlorides. Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 2499 (1936).

Braun, A. und *Hölemann, P.* (Physik.-chem. Inst., Univ. München): Über die Temperaturabhängigkeit der Refraktion des Jods und über die Refraktion des atomaren Jods. 10. Mitteilung über Refraktion und Dispersion von Gasen und Dämpfen. Ztschr. physikal. Chem., Abt. B, **34**, 357 (1936).

McDonald, R. D. und *Norrish, R. G. W.* (keine Institutsangabe): Photochemical reactions in the fluorite region. I. Photochemical decomposition of ethylene. Proceed. Roy. Soc., London, Ser. A, **157**, 480 (1936).

---

[1] *Durchgesehen werden*: Die unter I angeführten Zeitschriften.

Durand, J. F. (Inst. de chimie de la Faculté des Sciences, Montpellier): Sur la cryoscopie dans le camphre. Bull. Soc. chim. France (5), **4**, 67 (1937).

Fritz, H. (Wien): Die Anwendung der elektrolytischen Gleichrichtung von Wechselstrom in der Elektrotüpfelanalyse. (Vorläufige Mitteilung.) Mikrochem., *Molisch*-Festschr., 125 (1936).

Fuhrmann, F. (Inst. für Biochemie und Photochemie der Techn. und Montan. Hochschule in Graz): Zur Mikro-p_H-Messung mit Chinhydron. Mikrochem., *Molisch*-Festschr., 130 (1936).

Hölemann, P. und *Braun, A.* (Physikal.-chem. Inst., Univ. München): Über die Adsorption von molekularem und atomarem Jod an Quarzglas. Ztschr. physikal. Chem., Abt. B, **34**, 381 (1936).

Jantsch, G. und *Schuster, E.* (Inst. für allg. u. anorgan. Technol. u. analyt. Chem. der Techn. u. Montan. Hochschule Graz-Leoben, Graz): Über die Bestimmung der Löslichkeit von Mercurooxalat. [Monatsh. Chem. **68**, 399 (1936).] Auf mikroanalytischem Wege.

Jones, Th. O. und *Hall, N. F.* (Dept. of Chem., Univ. of Wisconsin, Madison, Wis.): The relative atomic weight of oxygen from air and water determined by an interchange reaction. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 259 (1937).

Kunz, A. H. und *Spulnik, J.* (Univ. of Oregon, Eugene, Ore., und Oregon State Agricultural College, Corvallis, Ore.): Standard liquids for the microscopic determination of refractive index. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **8**, 485 (1936).

Lenti, C. (vorgelegt von *A. Herlitzka*): Pressione osmotica dei colloidi dell'umor vitreo. Atti R. Accad. dei Lincei (Roma), Rend. (6), **24**, 223 (1936). Halbmikro-Osmometer.

Pinkus, H. und *Haugen, M.* (Univ. de Bruxelles, Fac. des Sciences): Sur la solubilité des chlorures d'argent dans les solutions aqueuses des chlorures de potassium et de sodium. Bull. Soc. chim. de Belg. **45**, 693 (1936).

Pirsch, J. (Pharm.-chem. Univ.-Lab., Wien): Die Form der Raumerfüllung organischer Moleküle als entscheidender Faktor für die Größe der molaren Schmelzwärme. Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 12 (1937).

Redlich, O. und *Zentner, J.* (Inst. f. physikal. Chem. an der Techn. Hochschule in Wien): Über die Schmelzwärme von Mischungen schweren und gewöhnlichen Wassers. Monatsh. Chem. **68**, 415 (1936).

Riesenfeld, E. H. und *Chang, T. L.* (Stockholm, K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut): Homogene Reaktionen mit wellenförmigem Geschwindigkeitsverlauf. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **203**, 239 (1937).

Rojahn, C. A. (Inst. f. Pharm. und Nahrungsmittelchem. der Univ. Halle): Kapillaranalyse unter konstanten Temperatur- und Feuchtigkeitsbedingungen. Arch. Pharmaz. **274**, 545 (1936).

Small, P. A. und *Wolfenden, J. H.* (Physical Chemical Labor., Balliol Coll., Trinity Coll., Oxford, Engl.): Exchange reactions of heavy water with organic compounds. Part I. Phenol, acetanilide, and the formate ion. Journ. chem. Soc. London **1936**, 1811. Enthält Dichtemessungen, auf 1 : 5000000 genau.

Spies, J. R. (Division of Insecticide Investigations, Bureau of Entomology and Plant Quarantine, U. S. Dept. of Agriculture, College Park, Md.): The solubility of nicotine silicotungstate in solutions of dilute hydrochloric acid. Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 2386 (1936).

Tomeš, J. (Physikal.-chem. Inst., Karls-Univ., Prag): Polarographic studies with the dropping mercury cathode. Part LXIII. Verification of the equation of the polarographic wave in the reversible electrodeposition of free cations. Coll. Trav. Tchécosl. **9**, 12 (1937).

Welge, H. J. und *Beckman, A. O.* (Gates Chemical Labor. of the California Inst. of Technology, Pasadena, Cal.): The photodecomposition of ammonia. Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 2462 (1936).

Winkel, Dr. *A.* und *Proske*, Dr. *G.* (Kaiser-Wilhelm-Inst. für physikal. Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem): Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. XXXIII. Anwendungsmöglichkeiten der polarographischen Methode im Laboratorium. Angew. Chem. **50**, 18 (1937). Übersicht.

III. Organische Chemie (präparativ und analytisch).[1]

Clark, E. P. (Bureau of Entomology and Plant Quarantine, U. S. Dept. of Agric., Washington, D. C.): Semi-microdetermination of acetyl, especially in O-acetyl-compounds. Mikrochem., *Molisch*-Festschr., 487 (1936).

Denigès, G. (Faculté de médecine de l'Univ. de Bordeaux): Contribution à la microchimie des méthylxanthides. (Caféine, théobromine, théophylline.) Mikrochem., *Molisch*-Festschr., 53 (1936).

Dole, M. und *Gibney, R. B.* (Chem. Lab. of Northwestern Univ., Evanston, Ill.): Deuterium abundance ratios in organic compounds. III. Cholesterol. Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 2552 (1936).

Fischer, H. und *Herrle, K.* (Org.-chem. Inst. der Techn. Hochschule München): Quantitative Dehydrierung von Chlorin-Kupfersalzen mit Sauerstoff. Ann. Chem. **527**, 138 (1937).

Friedrich, A. und *Sternberg, H.* (Inst. für med. Chem. der Univ. Wien): Über Verfeinerung der Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung durch verbesserte Wägetechnik. (Vorläufige Mitteilung.) Mikrochem., *Molisch*-Festschr., 118 (1936).

Hill, R. und *Richter, D.* (The Biochem. Lab., Cambridge, Engl.): Anthraquinone colouring matters: Galiosin; Rubiadin Primveroside. Journ. chem. Soc. London **1936**, 1714. Mikropräparative Angaben.

Kisser, J. (Wien) und *Kondo, Y.* (Nagoya): Der mikrochemische Nachweis zwei- und dreiwertiger Phenole mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. Mikrochem., *Molisch*-Festschr., 259 (1936).

---

[1] *Durchgesehen werden*: „Ann. Chem." und alle unter I angeführten Zeitschriften mit Ausnahme von „Ztschr. anorgan. allg. Chem.". Siehe auch unter IV, VI, VII.

Kofler, L. und *Müller, F. A.* (Pharmakognostisches Inst. der Univ. Innsbruck): Über höher schmelzende Kristalle aus Pikrolonsäurelösungen. Mikrochem., *Molisch*-Festschr., 271 (1396).

Kunze, R. (Biochem. Inst. der Techn. und Montan. Hochschule Graz-Leoben in Graz): Gravimetrische Mikrobestimmung von Acetoin und Diacetyl. Mikrochem., *Molisch*-Festschr., 279 (1936).

Lacourt, Alice (vorgelegt von *M. Delépine*): Application à l'échelle microanalytique des méthodes d'analyse quantitative par hydrogénation. Compt. rend. Acad. Sciences **203**, 1367 (1936).

Lieb, H. und *Soltys, A.* (Med.-chem. Inst. der Univ. Graz): Erfahrungen aus der Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse. Mikrochem., *Molisch*-Festschr., 290 (1936).

Milner, R. T. und *Herman, Mildred S.* (Bureau of Chemistry and Soils, U. S. Dept. of Agric., Washington, D. C.): Organic microanalysis. II. Drying and analysis of hygroscopic substances. Mikrochem., *Molisch*-Festschr., 428 (1936).

van Nieuwenburg, C. J. und *Brobbel*, Miß *L. M.* (Labor. of Analytical Chemistry, The Technical Univ., Delft, Holland): On the detection of malic acid by means of brucine. Mikrochem., *Molisch*-Festschr., 338 (1936).

Richtmyer, N. K. und *Hudson, C. S.* (National Inst. of Health, U. S. Public Health Service, Washington, D. C.): The asymmetric oxidation of sugars by optically active alkaline copper solutions. Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 2540 (1936).

Rogers, E. F. und *Freudenberg, W.* (Chem. Inst. der Fordham Univ., New York City, N. Y.): Neue Abbauprodukte der Aconitbasen. (III. Mitteilung über Aconitumalkaloide.) Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 349 (1937). Zum Teil mikropräparativ.

Roth, H. (Kaiser-Wilhelm-Institut für med. Forschung, Inst. für Chemie, Heidelberg): Ein neuer Druckregler für die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung. Mikrochem., *Molisch*-Festschr., 373 (1936).

Roth, H. (ebenda): Stickstoffbestimmung von Diazokörpern. Mikrochem., *Molisch*-Festschr., 375 (1936).

Späth, E. und *Kesztler, Friederike* (II. Chem. Inst. der Univ. Wien): l-Anatabin, ein neues Tabakalkaloid. (XI. Mitteilung über Tabakbasen). Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 239 (1937). Zum Teil mikropräparativ.

Späth, E., *Wessely, F.* und *Kubiczek, G.* (ebenda): Synthese des Allobergaptens. (XXII. Mitteilung über natürliche Cumarine.) Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 243 (1937). Enthält mikropräparative Angaben.

Strepkov, S. M. (Univ. Samarkand, USSR.): Mikrobestimmung der Maltose. Biochem. Ztschr. **289**, 38 (1936).

Strepkov, S. M. (Univ. Samarkand, USSR.): Eine Mikrobestimmung des Inulins. Biochem. Ztschr. **288**, 301 (1936).

Wieland, H., *Konz, W.* und *Sonderhoff, L.* (Chem. Lab. der Bayer. Akad. Wiss., München): Über das Curarin aus Calebassen-Curare. Ann. der Chem. **527**, 160 (1937). Enthält halbmikro- und mikropräparative Angaben.

Williams, R. J., *Rohrman, E.* und *Christensen, B. E.* (Chem. Lab. of the Oregon State College, Corvallis, Ore.): Organic oxydation equivalent analysis. II. By the use of iodate. („Micro" and „submicro" methods.) Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 291 (1937).

IV. Biochemie (Mensch und Tier).[1]

Abderhalden, E. (Halle a. S.): Anwendung der Tüpfelreaktion bei der Ausführung der Ninhydrinprobe. Mikrochem., *Molisch*-Festschr., 1 (1936).

Adams, Ph. D. (Dept. of Biochemistry, Univ. of Cincinnati, Cincinnati): The oxygen uptake and composition of the skin of rats in vitamin deficiency. Journ. biol. Chemistry **116**, 641 (1936).

Allen, W. M. und *Goetsch, C.* (Depts. of Obstetrics and Gynecology, and of Anatomy, School of Medicine and Dentistry, The Univ. of Rochester, Rochester, N.-Y.): A simplified method for the preparation of crystalline progesterone from pig ovaries. Journ. biol. Chemistry **116**, 653 (1936). Enthält mikropräparative Angaben.

Antoine, G. (Lab. de toxicol. de la Fac. de Pharmacie, Paris): Sur la présence de particules siliceuses dans les organes animaux. Bull. Soc. Chim. biol. **18**, 1783 (1936).

Aylward, F. X., *Blackwood, Janet H.* und *Smith, J. A. B.* (Hannah Dairy Research Inst., Kirkhill, Ayr, Schottland): Lipaemia and milk fat secretion in the ruminant. Biochemical Journ. **31**, 130 (1937). Zum Teil Modifikationen von Halbmikromethoden.

Bach, St. J. und *Holmes, E. G.* (Biochem. Lab., Cambridge, Engl.): The effect of insulin on carbohydrate formation in the liver. Biochemical Journ. **31**, 89 (1937). Enthält Modifikationen bekannter Mikromethoden.

Banga, I. und *Szent-Györgyi, A.* (Inst. f. med. Chemie, Univ. Szeged): Über die Bedeutung der Fumarsäure für die tierische Gewebsatmung. Ztschr. physiol. Chem. **245**, 113 (1937).

Bartosiewicz, St. Zb. (Inst. f. allg. u. exper. Pathol. der Univ. J. Piłsudski, Warschau): Abkürzung der Bestimmungszeit der Mikromethode von *Kjeldahl* im Apparat von *Parnas-Wagner*. Biochem. Ztschr. **289**, 55 (1936).

Beall, D. (National Inst. for Med. Research, Hampstead, London, N. W. 3): A method for the isolation of pregnandiol from human pregnancy urine. Biochemical Journ. **31**, 35 (1937). Zum Teil mikropräparativ.

Behre, Jeanette A. und *Benedict, St. R.* (Dept. of Biochemistry, Cornell Univ., Med. College, New York City): Experiments on the precipitation of creatinine rubidium picrate from blood plasma filtrates. Journ. biol. Chemistry **117**, 415 (1937).

---

[1] *Durchgesehen werden*: Mikrochem.; Ztschr. physiol. Chem.; Biochem. Ztschr.; Biochemical Journ.; Bull. Soc. Chim. biol.; Compt. rend Soc. Biologie; Journ. biol. Chemistry; Journ. Lab. clin. Med.; siehe auch unter V und sinngemäß unter I, III, VI, VII.

Bezssonoff, W. und *Woloszyn*, Mme. *V.* (Clinique infantile de la Fac. de médecine, Straßburg im Elsaß): Sur le dosage de la vitamine C. Compt. rend. Soc. Biologie **124**, 353 (1937).

Bischoff, F. und *Long, M. Louisa* (Chem. Laboratory, Barbara Cottage Hospital, Santa Barbara, Cal.): Chemical studies on prolan (from urine of pregnancy). Journ. biol. Chemistry **116**, 285 (1936). Eine Mikromethylierung.

Borsook, H., Davenport, H. W., Jeffreys, C. E. P. und *Warner, R. C.* (William G. Kerckhoff-Laboratories of the Biological Sciences, Calif. Inst. of Technology, Pasadena, Cal.): The oxidation of ascorbic acid and its reduction in vitro and in vivo. Journ. biol. Chemistry **117**, 237 (1937).

Borsook, H., Ellis, E. L. und *Huffman, H. M.* (ebenda): Sulfhydryl oxidation-reduction potentials derived from thermal data. Journ. biol. Chemistry **117**, 281 (1937).

Boyd, E. M. (Kingston, Ontario, Canada): A comparison of the direct versus the indirect method of estimating the lipid composition of the red blood cells. Journ. Lab. clin. Med. **22**, 237 (1936).

Cernatescu, R. und *Ornstein, I.* (Lab. de chim. analytique, dir. *R. Cernatescu*, Lab. de l'hôpital Socola, Jassy, Rum.): Sur le microdosage de l'alcool dans le sang et dans d'autres humeurs biologiques. Compt. rend. Soc. Biologie **124**, 389 (1937).

Chargaff, E., Bancroft, F. W. und *Stanley-Brown, Margaret* (Depts. of Biological Chemistry and Surgery, College of Physicians and Surgeons, Columbia Univ., New York): Studies on the chemistry of blood coagulation. III. The chemical constituents of blood platelets and their rôle in blood clotting, with remarks on the activation of clotting by lipids. Journ. biol. Chemistry **116**, 237 (1936).

Chevallier, A. und *Choron, Yvonne* (Lab. de physique de la Fac. de médecine et pharmacie, Marseille): Sur une méthode spectrophotométrique de dosage de l'acide ascorbique dans les tissus. Compt. rend. Soc. Biologie **124**, 453 (1937).

Cohen, S. L., Marrian, G. F. und *Odell, A. D.* (Dept. of Biochemistry, Univ. of Toronto, Canada): Oestriolgluconide. Biochemical Journ. **30**, 2250 (1936). Enthält mikropräparative Angaben.

Correns, Anna-Eva (Physiol. Inst. der Univ. Rostock): Der Vitamin-C-Gehalt der Frauenmilch und der Kuhmilch im Sommer. Klin. Wchschr. **16**, 81 (1937).

Crabtree, H. G. (Imper. Cancer Research Fund, London): Ammonia formation in irradiated tissues. Biochemical Journ. **30**, 2140 (1936).

Edson, N. L. und *Leloir, L. F.* (Biochem. Lab., Cambridge, Engl.): Ketogenesis — antiketogenesis. V. Metabolism of ketone bodies. Biochemical Journ. **30**, 2319 (1936).

van Eekelen, Marie (Lab. of Hygiene, Univ. of Utrecht, Niederl.): On the amount of ascorbic acid in blood and urine. The daily human requirements for ascorbic acid. Biochemical Journ. **30**, 2291 (1936).

Euler, H. v., Adler, E., Günther, G. und *Hellström, H.* (Biochem. Inst. der Univ. Stockholm): Co-Zymase, das wasserstoffübertragende Co-Enzym bei der Muskelglykolyse. Ztschr. physiol. Chem. **245**, 217 (1937).

Faragó, St. (Physiol.-chem. Inst. der Univ. Budapest): Über den Calciumgehalt verschiedener Teile des Gehirns von normalen und thyreoparathyreoidektomierten Ratten. Biochem. Ztschr. **288**, 393 (1936).

Florkin, M. (Laborat. maritime de Concarneau): Taux des substances organiques de l'arénicole, du dasybranche et du siponcle. Compt. rend. Soc. Biologie **123**, 1022 (1936).

Florkin, M. (Lab. de chimie physiol. Inst. Léon Fredericq, Univ. de Liége): Nouvelles données sur la teneur en protéïnes du plasma sanguin des insectes. Compt. rend. Soc. Biologie **123**, 1024 (1936).

Folley, S. J. (National Inst. for Research in Dairying, Univ. of Reading, Engl.): The effect of oestrogenic hormones on lactation and on the phosphatase of the blood and milk of the lactating cow. Biochemical Journ. **30**, 2262 (1936).

Gaebler, O. H. (Dept. of Laboratories, Henry Ford Hospital, Detroit, U. S. A.): The apparent creatinine of serum and laked blood ultrafiltrates. Journ. biol. Chemistry **117**, 397 (1937).

Gál, I. (Ung. Biol. Forschungsinst., Tihany, Ungarn): Estimation of ascorbic acid (vitamin C) by titration. Nature **138**, 799 (1936).

Galvão, P. E. und *Pereira, J.* (Instituto Biologico, São Paulo, Bras.): Über den Einfluß der Milchsäure auf die Gehirnatmung der Säugetiere bei Avitaminose B_1. Biochem. Ztschr. **289**, 137 (1936).

Galvão, P. E. und *Pereira, J.* (Instituto Biologico, São Paulo, Bras.): Über die Wirkung des Vitamin-B-Komplexes auf die Muskelatmung bei experimenteller Beriberi. Ztschr. physiol. Chem. **245**, 19 (1936).

Ghosh, J. C. und *Rakshit, P. C.* (Chem. Abt. der Univ. Dacca, Indien): Die Autoxydation von Ascorbinsäure und ihre Hemmung durch Schwefelverbindungen. Biochem. Ztschr. **289**, 15 (1936).

Grégoire, P.-E. (vorgetragen von *Bigwood, E.-J.*) (Lab. de chim. biol. de l'Inst. Solvay de physiologie, Univ. libre de Bruxelles): Action de la thyroxine sur la glycolyse musculaire. Le sucre réducteur fermentescible au cours de la glycolyse. Compt. rend. Soc. Biologie **123**, 1029 (1936).

Guzman Barron, E. S., Guzman Barron, A. und *Klemperer, F.* (Lasker Foundation for Med. Research and Dept. of Med. of the Univ. of Chicago, Chicago, Ill.): Studies on biological oxidations. VII. The oxidation of ascorbic acid in biological fluids. Journ. biol. Chemistry **116**, 563 (1936).

Halden, W. und *Unger, G. K.* (Med.-chem. Inst. der Univ. Graz): Zur Carotinbestimmung in kleinsten Blutmengen. Mikrochem., *Molisch*-Festschr., 194 (1936).

Hastings, A. B. und *Eichelberger, Lilian* (Lasker Foundation for Medical Research and the Dept. of Medicine of the Univ. of Chicago, Chicago): The exchange of salt and water between muscle and blood. I. The effect of an increase in total body water produced by the intravenous injection of isotonic salt solutions. Journ. biol. Chemistry **117**, 73 (1937). Enthält Anwendungen einiger Mikro- (und Halbmikro-) Methoden von Serumbestandteilen auf Muskel (bis zu 2 g Ausgangsmaterial).

Haurowitz, F. (mit *Kraus, F.* und *Marx, F.*) (Med.-chem. Inst. der Deutschen Univ. Prag): Über die Bindung zwischen Antigen und präzipitierenden Antikörpern. Ztschr. physiol. Chem. **245**, 23 (1936). Enthält u. a. mikrochemische Arbeitsweisen.

Heinemann, M. (Lab. of Hyg., Univ. of Utrecht, Holl.): I. On the relation between diet and urinary output of thiosulphate (and ascorbic acid). II. Human requirements for vitamin C. Biochemical Journ. **30**, 2299 (1936).

Hendrix, J. P., Westfall, B. B. und *Richards, A. N.* (Lab. of Pharmacol., Univ. of Pennsylvania, Philadelphia): Quantitative studies of the composition of glomerular urine. XIV. The glomerular excretion of inulin in frogs and necturi. Journ. biol. Chemistry **116**, 735 (1936).

Hewitt, L. F. (Belmont Laboratories [London County Council], Sutton, Surrey, Engl.): Separation of serum albumin into two fractions. I. Biochemical Journ. **30**, 2229 (1936). Enthält mikrochemische Angaben.

Hinsberg, K. und *Gockel, H.* (Chem. Abt. des Pathol. Inst. der Univ. Berlin): Mikrokolorimetrische Kupferbestimmung in menschlichen Lebern mit Kryogenin. Biochem. Ztschr. **289**, 57 (1936).

Holmes, B. und *Kirk, P. L.* (Divis. of Biochem., Univ. of California Med. School, Berkeley, Cal.): Comments on the microvolumetric sodium method of *Ball* and *Sadusk*. Journ. biol. Chemistry **116**, 377 (1936).

Inouye, T. (Gerichtl.-med. Inst. der Med. Fakultät, Kanazawa, Japan): Über den Restkohlenstoff- und Reststickstoffgehalt des Blutes bei der akuten tödlichen Blausäurevergiftung. Biochem. Ztschr. **289**, 172 (1937).

Janke, A. und *Tayenthal, W.* (Inst. f. Biochem. Technologie an der Techn. Hochschule Wien): Probleme des Stickstoffkreislaufes. III. Mitteilung. Über den Abbau des Glykokolls durch Bakterien. Biochem. Ztschr. **289**, 76 (1936). Enthält mikrochemische Angaben.

Jendrassik, L. und *Cleghorn, R. A.* (Med. Klinik d. Univ. Pécs, Ungarn): Photometrische Bilirubinbestimmung. Biochem. Ztschr. **289**, 1 (1936).

Kahane, E. und *Antoine, G.* (Lab. de toxicol. de la Fac. de Pharmacie, Paris): Sur la nature de la silice chez les êtres vivants. Silice de constitution et silice d'interposition. Bull. Soc. Chim. biol. **18**, 1769 (1936). Ein kleiner Teil der Untersuchungen wurde mit Mikromengen ausgeführt.

Kendrick, A. B. und *Hanke, M. E.* (Dept. of Biochemistry of the Univ. of Chicago, and the Dept. of Medicine, The Univ. of Illinois, Chicago): The use of iodine and other modifications in the *van Slyke* manometric amino nitrogen method. Journ. biol. Chemistry **117**, 161 (1937).

Kern, A. (Biol. Abt. des allg. öffentl. Krankenhauses in Karlsbad, ČSR.): Zur Mikrobestimmung der Lactose in der Milch. Biochem. Ztschr. **288**, 375 (1936).

Kerr, St. E. (Dept. of Biolog. Chem., Amer. Univ. of Beirut, Beirut, Libanon): The carbohydrate metabolism of brain. I. The determination of glycogen in nerve tissue. Journ. biol. Chemistry **116**, 1 (1936).

Kerr, St. E. und *Ghantus, Musa* (ebenda): The carbohydrate metabolism of brain. II. The effect of varying the carbohydrate and insulin supply on the glycogen, free sugar, and lactic acid in mammalian brain. Journ. biol. Chemistry **116**, 9 (1936).

Kon, St. K. und *Watson, M. B.* (National Inst. for Research in Dairying, Univ. of Reading, Engl.): The effect of light on the vitamin C of milk. Biochemical Journ. **30**, 2273 (1936).

Lambrechts, A. (Labor. de recherches, Clinique médicale, Univ. de Liege, Belgien): Une nouvelle réaction colorée de la phlorrhizine. Compt. rend. Soc. Biologie **124**, 265 (1937). In 8 ccm Serumfiltrat. Halbmikromengen bis 0,47 mg Phlorrhizin/l.

Man, Evelyn B. (Biochemistry Division, Dept. of Psychiatry and Mental Hygiene, Yale Univ. School of Medicine, New Haven, Conn.): A note on the stability and quantitative determination of phosphatides. Journ. biol. Chemistry **117**, 183 (1937).

Mason, H. M., Myers, Ch. S. und *Kendall, E. C.* (Section of Biochemistry, The Mayo Foundation, Rochester, Minn.): Chemical studies of the suprarenal cortex. II. The identification of a substance which possesses the qualitative action of cortin; its conversion into a diketone closely related to androstenedione. Journ. biol. Chemistry **116**, 267 (1936). Mikropräparative Angaben.

Matthiessen, G. (Mediz. Poliklinik der mediz. Akademie und 2. mediz. Abt. der Städtischen Krankenanstalten, Düsseldorf): Über die Milchsäurebestimmung im Harn. Biochem. Ztschr. **289**, 167 (1937). Halbmikro- bis mikrochemisch.

Michaelis, L., Schubert, M. P. und *Smythe, C. V.* (Laboratories of the Rockefeller Inst. for Med. Research, New York): Potentiometric study of the flavins. Journ. biol. Chemistry **116**, 587 (1936).

Miller, Lila und *Calvery, H. O.* (Dept. of Biol. Chem., Med. School, Univ. of Michigan, Ann Arbor, Mich.): Enzymatic hydrolysis of lactalbumin. Journ. biol. Chemistry **116**, 393 (1936).

Navratil, Dr. *E.* (I. Univ.-Frauenklinik, Wien): Über die Beeinflussung der Cholesterinesterase durch Ergobasin. Klin. Wchschr. **16**, 64 (1937).

Pincus, G., Wheeler, Grace, Young, Geneviève und *Zahl, P. A.* (Biolog. Laboratories, Harvard Univ., Cambridge, Mass.): The colorimetric determination of urinary estrin. Journ. biol. Chemistry **116**, 253 (1936).

Policard, A. und *Ferrand, M.* (Service de gynécologie de l'Hôtel-Dieu, Lab. de Chimie de l'Ecole du Service de Santé militaire de Lyon) (vorgetragen von *Mayer, A.*): Teneur en acide ascorbique de l'ovaire et du corps jaune suivant les divers stades du cycle œstrien. Compt. rend. Soc. Biologie **123**, 1081 (1936).

Potter, V. R. und *Elvehjem, C. A.* (Dept. of Agric. Chemistry, Univ. of Wisconsin, Madison, Wis.): The effect of inhibitors on succinoxidase. Journ. biol. Chemistry **117**, 341 (1937).

Ranganathan, Venkataraman und *Sastri, Ballapinni Nanjunda* (Dept. of Biochemistry, Indian Institute of Science, Bangalore): Conductometric method for the micro-determination of urea. Biochemical Journ. **30**, 2135 (1936).

Rapoport, S. und *Eichinger, W.* (Inst. f. Med. Chemie d. Univ. Wien): Beiträge zur Tryptophanreaktion nach *Voisenet*. Vorläufige Mitteilung. Biochem. Ztschr. **289**, 288 (1937). Halbmikromethode.

Roberts, E. A. H. (Bayr. Akad. der Wiss., München und Dept. of Biochemistry, Oxford): Liver xanthine oxidase. Biochemical Journ. **30**, 2166 (1936).

Roe, J. H. (Dept. of Biochemistry, School of Medicine, George Washington Univ., Washington, D. C.): The determination of ascorbic acid as furfurol and a comparison of results obtained by this method and by indophenol titration. Journ. biol. Chemistry **116**, 609 (1936).

Sahyun, M. und *Feldkamp, R. F.* (Biochem. Research Lab., Frederick Stearns Company, Detroit, U. S. A.): The determination of zinc in biological material. Journ. biol. Chemistry **116**, 555 (1936).

Schales, O. (Pharmakol. Inst. d. Univ. Tartu, Estland): Einfaches Laboratoriumsverfahren zur vergleichenden Leberextraktprüfung. Klin. Wchschr. **16**, 277 (1937). Halbmikrochemisch.

Schmulowitz, M. J. und *Wylie, H. B.* (Dept. of Biol. Chemistry, Univ. of Maryland, School of Med., Baltimore, Md.): The chemical estimation of theelin with diazobenzenesulfonic acid. Journ. biol. Chemistry **116**, 415 (1936).

Schultze, M. O., Elvehjem, C. A. und *Hart, E. B.* (Dept. of Agricultural Chem., Univ. of Wisconsin, Madison, Wis.): Studies on the copper and iron content of tissues and organs in nutritional anemia. Journ. biol. Chemistry **116**, 93 (1936).

Seekles, L. (Lab. f. med. Veterinärchemie der Reichs-Univ., Utrecht): Über die Messung des p_H im Blute und in anderen biologischen Flüssigkeiten mit Hilfe der Glaselektrode. Biochem. Ztschr. **288**, 402 (1936).

McShan, W. H. und *French, H. E.* (Dept. of Organic Chemistry, Univ. of Missouri, Columbia, Mo.): The chemistry of the lactogenic hormone extracts. Journ. biol. Chemistry **117**, 111 (1937). Enthält eine Halbmikro-S-Bestimmung.

Snider, Ruth H. (Dept. of Biochemistry and Pharmacol., School of Med. and Dentistry, The Univ. of Rochester, N.-Y.): The phospholipid fatty acids of muscle. Journ. biol. Chemistry **116**, 503 (1936).

Stare, F. J. (Inst. f. med. Chem., Univ. Szeged, Ungarn): The effect of fumarate on the respiration of liver and kidney tissue. Biochemical Journ. **30**, 2257 (1936).

Stern, K. G. und *Du Bois, D.* (Laboratories of Physiol. Chem. and Physiol., Yale Univ., New Haven, Conn.): A photoelectric method for recording fast chemical reactions and its application to the study of catalyst substrate compounds. Journ. biol. Chemistry **116**, 575 (1936).

Stern, K. G. und *White, A.* (Labor. of Physiological Chemistry, Yale Univ., New Haven, Conn.): Studies on the constitution of insulin. I. Properties of reduced insulin preparations. Journ. biol. Chemistry **117**, 95 (1937).

Stimmel, B. F. und *McCullagh, D. R.* (Dept. of Biochemical Research, Cleveland Clinic, Cleveland): A note concerning the determination of iodine. Journ. biol. Chemistry **116**, 21 (1936).

Street, H. R. (Lab. of Physiol. Chem., Univ. of Minnesota, Minneapolis): A gravimetric technique for the determination of small amounts of plasma lipids. Journ. biol. Chemistry **116**, 25 (1936).

Sullivan, M. X. und *Hess, W. C.* (Chemo-Medical Research Inst., Georgetown Univ., Washington): The determination of cystine in urine. Journ. biol. Chemistry **116**, 221 (1936).

Sumwalt, Margaret, Ph. D. und *Landis, E. M.*, Ph. D., M. D. (Philadelphia, Pa.): An automatic recording apparatus for measurement of colloid pressure. Journ. Lab. clin. Med. **22**, 402 (1937).

Thannhauser, S. J. und *Setz, P.* (Medical Clinic of the Boston Dispensary and Tufts College Medical School, Boston, Mass.): Studies on animal fluids. XII. A method for quantitative determination of diaminophosphatide in organs and fluids. Application to stromata of red blood cells and serum. Journ. biol. Chemistry **116**, 533 (1936).

Theorell, H. (Chem. Abt. des Karolin. Inst., Stockholm): Die physiologische Reoxydation des reduzierten gelben Ferments. Biochem. Ztschr. **288**, 317 (1936).

Theorell, H. (Chem. Abt. des Karolin. Inst., Stockholm): *Keilin's* cytochrome C and the respiratory mechanism of *Warburg* and *Christian*. Nature **138**, 687 (1936).

Tweedy, W. R., Smullen, G. H. und *Bell, W. P.* (Dept. of Physiol. Chem., Loyola Univ. School of Med., Chicago): The action of acid and alkali on parathyroid hormone. Journ. biol. Chemistry **116**, 163 (1936).

Wadsworth, A. und *Pangborn, Mary C.* (Divis. of Laboratories and Research, New York State Dept. of Health, Albany, N.-Y.): The reaction of formaldehyde with amino acids. Journ. biol. Chemistry **116**, 423 (1936).

Wilmanns, H. (Med. Univ.-Klinik Kiel): Zur Methodik der Mikrojodbestimmung in biologischem Material. Biochem. Ztschr. **289**, 41 (1936).

Wintersteiner, O. und *Pfiffner, J. J.* (Dept. of Biol. Chem., Coll. of Physicians and Surgeons, Columbia Univ., New York): Chemical studies on the adrenal cortex. III. Isolation of two new physiologically inactive compounds. Journ. biol. Chemistry **116**, 291 (1936). Unter anderem mikropräparative Angaben.

V. Medizinisch-chemische Methoden.[1]

Cattaneo, C. und *Scoz, G.* (Istituto C. Forlanini, Rom): Über die Enzyme der Pleuraergüsse. Klin. Wchschr. **15**, 1912 (1936).

Dost, Dr. *F. H.* (Assist. d. Univ.-Kinderklinik, Leipzig): Zur Methodik der stufenphotometrischen Bestimmung des Vitamins A im menschlichen Blut. Klin. Wchschr. **16**, 273 (1937).

Freund, E., Lustig, B. und *Heimann, M.* (Chem. Lab. der Pearson-Stiftung, Wien, und psychiatrische Station der Nervenklinik, Wien): Über die medizinische Verwendbarkeit des Abbauvermögens des Serums Normaler und Geisteskranker gegenüber Phosphatiden. Klin. Wchschr. **16**, 59 (1937).

Jendrassik, L. und *Cleghorn, R. A.* (Med. Klinik der Univ. Pécs, Ungarn): Verfahren zur photometrischen Bestimmung des Blutbilirubins. Klin. Wchschr. **15**, 1922 (1936).

Kaunitz, H. und *Leiner, G.* (I. med. Klinik d. Univ. Wien): Über die Darmgase bei gemischter und vegetarischer Kost. Klin. Wchschr. **15**, 1885 (1936).

Lustig, B. und *Tüchler, K.* (Labor. der Pearson-Stiftung, Wien): Zur Oxyproteinsäurebestimmung im Harn und deren diagnostischer Bedeutung. Biochem. Ztschr. **289**, 143 (1936).

Never, H. E. und *Vincke, E.* (Kinderklinik und pharmakolog. Inst. der Univ. Hamburg): Über einen einfachen Nachweis von Milchsäure im Mageninhalt. Klin. Wchschr. **15**, 1910 (1936).

Oldfelt, C.-O. (Chem. Abt. des Karolin. Inst., Stockholm): Die Glucoseverteilung im Menschenblut und Glykolyse bei der Bereitung von eiweißfreien Filtraten nach der Methode *Folins* mit nicht hämolysiertem Blut. Biochem. Ztschr. **289**, 67 (1936).

Sabalitschka, Th. (Berlin): Bestimmung des Glutathiongehaltes medizinisch angewandter Trockenhefen. Mikrochem., *Molisch*-Festschr., 387 (1936).

Thelen, H. (II. med. Klinik der Deutschen Univ., Prag): Methodisch bedingte Abhängigkeit des Differenzreststickstoffs (DN) im Blut und Harn vom Harnstoff. Biochem. Ztschr. **288**, 338 (1936).

Vanossi, R. und *Ferramola, R.* (Naturw. Abt. der Univ. Buenos Aires): Cerimetrische Mikrobestimmung der Glucose in 0,01 ccm Blut. Biochem. Ztschr. **288**, 369 (1936).

Wachholder, K. und *Hamel, P.* (Physiol. Inst. der Univ. Rostock): Zur Bestimmung und Bedeutung der Vitamin-C-Ausscheidung im Harn. Klin. Wchschr. **16**, 10 (1937).

Zimmermann, W. (Chem. Abt. des Inst. f. Schiffs- u. Tropenkrankheiten in Hamburg): Colorimetrische Bestimmung der Keimdrüsenhormone. Ztschr. physiol. Chem. **245**, 47 (1936).

---

[1] *Durchgesehen werden*: Wien. klin. Wchschr.; Wien. med. Wchschr.; Klin. Wchschr.; Münch. med. Wchschr.; Dtsch. med. Wchschr.; alle unter IV angeführten Zeitschriften; siehe auch sinngemäß unter VI, VII, VIII.

VI. Pflanzenphysiologie, Agrikulturchemie, Nahrungsmittelchemie und verwandte Gebiete.[1]

Fellenberg, Dr. *Th. von* (Labor. d. Eidgen. Gesundh.-Amtes, Bern): Zur Bestimmung des Butterfettgehaltes in Speisefetten und allgemein in Lebensmitteln. Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene **27**, 133 (1936). Halbmikromethode.

Fellenberg, Dr. *Th. von* (ebenda): Zur Bestimmung der Zitronensäure. (Entgegnung an *H. Mohler*.) Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene **27**, 157 (1936). Halbmikrochemisch.

Fellenberg, Dr. *Th. von* (ebenda): Nachweis und Bestimmung höherer Alkohole in Absinthimitationen. Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene **27**, 292 (1936).

Frey-Wyssling, A. (Pflanzenphysiol. Inst. der Eidgen. Techn. Hochschule Zürich): Über die optische Unterscheidung der verschiedenen Zellulosearten. Mikrochem., *Molisch*-Festschr., 106 (1936).

Gangl, J. und *Liedl, E.* (Bundesanstalt f. Lebensmittelunters. in Wien): Die Bestimmung kleiner Bleimengen in Milch. Mikrochem., *Molisch*-Festschr., 147 (1936).

Glick, D. (Carlsberg-Laborat., Kopenhagen): Die quantitative Verteilung der Ascorbinsäure im wachsenden Gerstenembryo. Ztschr. physiol. Chem. **245**, 211 (1937).

Grünsteidl, E. (Wien) und *Stobiecki, T.* (Lwów): Über eine neue mikrostatistische Methode zum Nachweis von Verfälschungen pulveriger Substanzen, dargestellt an der Verfälschung von gemahlenem schwarzen Pfeffer mit Pfefferschalen. Mikrochem., *Molisch*-Festschr., 164 (1936).

Höfler, K. (Pflanzenphysiol. Inst. der Univ. Wien): Permeabilitätsunterschiede in verschiedenen Geweben einer Pflanze und ihre vermutlichen chemischen Ursachen. Mikrochem., *Molisch*-Festschr., 224 (1936). Physikalisch-mikroskopisch.

Ijdo, J. B. H. (Lab. of Hygiene, Univ. of Utrecht, Holland): The influence of fertilizers on the carotene and vitamin C content of plants. Biochemical Journ. **30**, 2307 (1936).

Iwanoff, N. N. (Biochem. Labor. des Instituts für Pflanzenbau in Leningrad, USSR.): Mikrochemische Analyse von Samen ohne Verlust ihrer Keimfähigkeit. Mikrochem., *Molisch*-Festschr., 243 (1936).

Janot, M. M. (vorgetragen am 21. IV. 1936 in der Soc. de Chim. Biol., Paris): Les hormones de croissance chez les végétaux. Bull. Soc. Chim. biol. **18**, 1741 (1936). Übersichtsvortrag.

Oakley, H. B. (Sir William Ramsay Laboratories of Inorganic and Physical Chemistry, Univ. Coll., London): The hydration of gum arabic and glycogen. Biochemical Journ. **31**, 38 (1937). Enthält eine Mikro-Acetonbestimmungsmethode.

---

[1] *Durchgesehen werden vor allem*: Mikrochem.; Angew. Chem.; Chem.-Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; Ztschr. analyt. Chem.; Ind. engin. Chem., Analyt. Ed.; Chem. Weekbl.; Ztschr. Unters. Lebensmittel; Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene; Analyst; die unter III, IV, VII angeführten Zeitschriften.

Ott, Dr. *M.* (Bayr. Landesanstalt f. Pflanzenbau u. Pflanzenschutz und Deutsche Forschungsanstalt f. Lebensmittelchemie, München): Über den Gehalt von Feld- und Gartenfrüchten an Vitamin C und Carotin bei verschiedener Düngung. Angew. Chem. **50**, 75 (1937).

Prát, *S.* (Pflanzenphysiol. Inst., Universitas Carolina, Praha): Nachweis der Schwermetalle in den Pflanzen und die Methode der Chromospodogramme. Mikrochem., *Molisch*-Festschr., 342 (1936).

Raistrick, *H.*, *Robinson*, *R.* und *Todd*, *A. R.* (Univ. of London, Bedford College): The chemistry of Aspergillus colouring matters. Part I. Journ. chem. Soc. London **1937**, 81. Zum Teil mikropräparativ.

Richter, *O.* (Inst. f. Botanik, Warenkunde, techn. Mikroskopie und Mykologie der Deutschen Techn. Hochschule, Brünn): Der mikrochemische Nachweis der Zystolithen nach *H. Molisch* — ein Mittel zum Nachweis von durch UV-Strahlen hervorgerufenen Reduktionserscheinungen an Zystolithen. Mikrochem., *Molisch*-Festschr., 350 (1936).

Ruttner, *F.* (Biolog. Station Lunz, N.-Ö.): Die Bedeutung der Mikrochemie für die limnologische Forschung. Mikrochem., *Molisch*-Festschr., 379 (1936).

Steiner, *M.* (Botan. Inst. der Techn. Hochschule Stuttgart): Histochemische Notizen über das Betulin. Mikrochem., *Molisch*-Festschr., 405 (1936).

Tischer, *J.* (Inst. f. Pflanzenernährung an der Landwirtschaftl. Abt. der Prager Deutschen Techn. Hochschule in Tetschen-Liebwerd): Zur mikrokolorimetrischen Bestimmung des Kaliums in Pflanzenaschen. Mikrochem., *Molisch*-Festschr., 418 (1936).

van Voorst, *F. Th.* (Alkmaar, Keuringsdienst voor Waren): Het semimicroboterzuurgetal. III. Semimicroboterzuurgetal en *Nieuw-Kirschner*-getal van nederlandsch botervet. Chem. Weekbl. **33**, 742 (1936).

VII. Pharmazie, Toxikologie; forensische Chemie; verwandte Gebiete.[1]

Eichler, Ing. Dr. *H.* (Sternberg, Mähren): Ein spezifischer Nachweis von Yperit in Luft. Österr. Chemiker-Ztg. **40**, 81 (1937).

Fischer, *R.* und *Ehrlich*, *H.* (Pharmakognost. Inst. der Univ. Innsbruck): Zum Nachweis des Baptisins in Radix Baptisiae. Mikrochem., *Molisch*-Festschr., 99 (1936).

Fischer, *R.* und *Ehrlich*, *H.* (ebenda): Der Nachweis des Alantolaktons in Radix Enulae. Mikrochem., *Molisch*-Festschr., 100 (1936).

Gangl, Privatdoz. Dr. *J.* (Dir. der Bundesanstalt f. Lebensmittelunters. Wien): Metallvergiftungen durch Lebensmittel. Österr. Chemiker-Ztg. **40**, 20 (1937).

Paris, *G. A. W. J. O. E.* (Middelburg, Holland): Mikrochemische Identificatie van ephedrine en ephetonine. Pharmac. Weekbl. **73**, 1526 (1936).

---

[1] *Durchgesehen werden*: Arch. Pharmaz.; Pharmaz. Zentralhalle; Pharmac. Weekbl.; außerdem sinngemäß unter I, III, IV, VI, VIII.

Rojahn, C. (Inst. f. Pharmazie u. Nahrungsmittelchem., Univ. Halle a. S.): Luminescenzanalytische Studien an Drogen. Arch. Pharmaz. **275**, 62 (1937). Prioritätsanspruch.

Rosenthaler, L. und *Beck, G.* (Bern): Über die Zusammensetzung von Drogenaschen II. Mikrochem., *Molisch*-Festschr., 366 (1936).

Sieverts, Prof. Dr. *A.* und *Rehm*, Dr. *K.* (Chem. Lab. der Univ. Jena): Der Gasrestnachweis für Blausäure. Angew. Chem. **50**, 88 (1937).

Száhlender, K. (Pharm. Inst. der Univ. Berlin): Über eine Mikroölpresse und Mikro-Säuregradbestimmungen, ein Beitrag zu den Problemen des ungarischen Rizinusanbaus. Arch. Pharmaz. **275**, 1 (1937).

Tschesche, R. und *Haupt, W.* (Allg. Chem. Univ.-Lab., Göttingen): Über pflanzliche Herzgifte. XIV. Mitteilung: Zur Kenntnis des Ouabains. Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 43 (1937). Mikropräparative Angaben.

Ullrich, H. und *Schneider, M.* (Botan. Inst. der Univ. Leipzig): Zur Mikrobestimmung des Menthol, Menthon und Estermenthol sowie des ätherischen Öles von Mentha. (Vorläufige kurze Mitteilung.) Ztschr. physiol. Chem. **245**, 181 (1937).

Wester, D. H. ('s Gravenhage): De reactie met goudchloride op mosterdgas. Chem. Weekbl. **34**, 77 (1937).

VIII. Angewandte Chemie (technische Chemie, Mineralchemie usw.).[1]

Cherbuliez, É. und *Herzenstein, Anna* (keine Ortsangabe): Sur la recherche et le dosage du soufre colloïdal et du soufre polysulfure dans les eaux sulfureuses. Compt. rend. Acad. Sciences **204**, 269 (1937).

Gravestein, H. und *Middelberg, A. W. F.* (Mikrochem. Labor. der Techn. Hochschule in Delft): Der Nachweis kleiner Mengen Borsäure im Glas. Mikrochem., *Molisch*-Festschr., 154 (1936).

Laurie, A. P., M. A., D. Sc. (Vorlesung in der Chemical Society, London): Pigments, mediums, and technical methods of classical and mediaeval painters. Journ. chem. Soc. London **1937**, 163. Auf S. 169 gegen Ende einige mikrochemische Angaben.

Leslie, R. T. (Research Associate of the Nat. Bur. of Standards, representing the American Petroleum Institute): Hydrocarbons in the fraction of a midcontinent petroleum distilling between 115 and 124° C. Journ. Res. Nat. Bur. of Standards **17**, 761 (1936). Enthält Mikrokrystallphotos von hydrierten Cyclohexanen.

Miłobędzki, T. und *Grębski, J. F.* (Zakład chemii nieorganicznej Politechniki Warszawskiej — Inst. de Chim. minérale de l'Ecole Polytechnique de Varsovie): Centygramowa (półmikro-) analiza mineralna. V. Analiza gliny. (L'analyse centigrammique (sémimicro-) minérale. V. L'analyse des argiles.) Roczniki Chemji **16**, 582 (1936).

---

[1] *Durchgesehen werden vor allem*: Angew. Chem.; Chem.-Ztg.; Ztschr. analyt. Chem.; Analyst; Ind. engin. Chem., Analyt. Ed.; Chem. Weekbl.; Journ. Soc. chem. Ind. Japan; siehe auch sinngemäß in allen bisher angeführten Abschnitten, ausgenommen V.

Robinson, R. J. und *Spoor, H. J.* (Chemical and Oceanographic Laboratories, Univ. of Washington, Seattle, Wash.): Photometric determination of silicate in sea water. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. 8, 455 (1936).

IX. Apparative Behelfe.[1]

Boutry, G.-A. (keine Ortsangabe): Un nouveau type de cellule photoémissive. Compt. rend. Acad. Sciences **204**, 120 (1937).

Evelyn, K. A. und *Cipriani, A. J.* (Dept. of Medicine, McGill Univ. Clinic, Royal Victoria Hospital, Montreal, Canada): A photoelectric microcolorimeter. Journ. biol. Chemistry **117**, 365 (1937).

Frimberger, F. (Mediz. Univ.-Klinik Bonn): Mikropipette zur Anstellung der Blutkörperchen-Sedimentierungs-Reaktion aus Fingerbeerenblut oder aus Venenblut. Münch. med. Wchschr. **84**, 25 (1937).

Kolin, A., Ph. D. (Chicago, Ill.): A universal electrical drop counter of simple device. Journ. Lab. clin. Med. **22**, 307 (1936).

Noyons, E. (Eindhoven, Lab. van het R. K. Binnenziekenhuis): Bepaling van de reststikstof in bloed, plasma, serum, enz., Chem. Weekbl. **34**, 76 (1937). Ein Apparat ist beschrieben.

Scott Blair, G. W. (Physik. Abt. der Rothamsted Experimental Station, Harpenden): Ein Mikroviskosimeter für Nicht-*Newton*sche Flüssigkeiten. Kolloid-Ztschr. **78**, 19 (1937).

Skow, R. K. (San Francisco, Cal.) und *Lyle Wynd, F.*, Ph. D. (St. Louis, Mo.): An apparatus for the amplification of glass electrode potentials. Journ. Lab. clin. Med. **22**, 316 (1936).

Soltys, A. (Med.-chem. Inst. der Univ. Graz): Notizen zur präparativen Behandlung kleiner Substanzmengen. Mikrochem., *Molisch*-Festschr., 393 (1936).

Unterzaucher, J. (Mikrolabor. des org.-chem. Inst. der Techn. Hochschule München): Über die Anwendung des Normalschliffes beim Mikro-*Kjeldahl*-Apparat. Mikrochem., *Molisch*-Festschr., 436 (1936).

[1] *Durchgesehen werden vor allem*: Mikrochem.; Angew. Chem.; Chem.-Ztg.; Ztschr. analyt. Chem.; Analyst; Ind. engin. Chem., Analyt. Ed.; Journ. Lab. clin. Med.; siehe auch sinngemäß in allen angeführten Abschnitten.

Mitteilungen aus mikrochemischen Gesellschaften.

American Chemical Society.

Abstracts of papers presented before the microchemical section

Chapel Hill, North Carolina. Week of April 12, 1937

Frank Schneider, Chairman; *W. R. Kirner*, Secretary

A. C. Shead, University of Oklahoma: „Angular constants of microcrystalline profiles and silhouettes in the conclusive identification of substances".

Silhouette angles are those occurring on simple crystals with extended dimensions in two directions and a restricted development in a third so as to occupy a constant position under the influence of gravity. Experiments prove these angles have constant numerical values. A corollary to the law of constancy of interfacial angles is validly applied to the profile and silhouette angles, as functions of the interfacial angles. Geometrical proof is presented to show that a single angular value is often sufficient to characterize a substance. A table of such values presents systematized data on profile angular constants. Photomicrographs give ocular demonstration of the subject itself as pictorial data when presented in adequate size on suitable paper. The angles can be measured by a simple protractor. This kind of data is especially valuable in cases where the substance sublimes or decomposes below its melting or boiling point. Data on angular constants, photomicrographs, methods of preparation of suitable microcrystals, and their measurement will be presented.

E. Berl, *G. Roeff*, and *C. H. Carpenter*, Carnegie Institute of Technology: „Stabilization and stability tests of cellulose nitrate."

Several experiments which show the effect of stabilizing methods are described. An abstract of the proposed stability tests is given. A new stability test is described which makes it possible to determine the stability of cellulose nitrates and other explosives with only 5 to 50 mg. This new microchemical stability test enables one to study the whole decomposition curve. This test gives an important insight into the decomposition reaction of cellulose nitrates and other explosives.

A. A. Benedetti-Pichler and *J. T. Bryant*, Washington Square College, New York University: „Qualitative analysis of the alkali group on a micro scale."

The application of the scheme of *A. A. Noyes* and *Bray*, for the separation of the alkali group, to the analysis of solid samples weighing 1 mg. has been tried. Working on a small scale permits the use of H_2PtCl_6 in place of $HClO_4$ for the separation of potassium, rubidium and cesium from sodium and lithium. Ignition of the precipitate on one hand, and of the residue of the filtrate on the other, and extraction of the ignition residues with water furnishes, by a simple procedure, solutions of the chlorides of potassium, rubidium and cesium, and of sodium and lithium respectively. The rest of the separation follows closely the outline of *A. A. Noyes* and *Bray*.

A. A. Benedetti-Pichler: „Survey of techniques applicable to the qualitative analysis of microgram samples".

Microchemical analyses on microgram samples have been performed on many occasions with the use of various techniques. In most of the cases, however, only simple procedures were employed, and no systematic investigations have been carried out with the object of developing a technique suitable for the performance of more complicated procedures.

In the present investigation the suitability of fine capillaries for the handling of small volumes of liquids and precipitates is investigated. The volumes of solutions met with in the qualitative analysis of samples weighing one microgram range between 0,001 and 0,1 cmm. The measuring of such small volumes of solutions presents peculiar difficulties due to the effects of surface tension and evaporation. The mechanical operations are performed under the microscope with the aid of simple manipulators.

W. R. Kirner, Carnegie Institute of Technology: „A microchemical balance room".

The important features of the microchemical balance room of the Coal Research Laboratory of the Carnegie Institute of Technology are fully described. These include (1) the removal of atmospheric dust; (2) the vibration-free supporting of the balances, with a complete description of the support used; (3) heat-free illumination; (4) humidity control, and (5) temperature control.

Before the described balance room was constructed a *Kuhlmann* balance, which had been in use only about a year and a half, failed. Its failure was diagnosed as due to the effect of a combination of dust and vibration, and steps were taken to remove these hazards. Since the construction of the balance room three microbalances, each in constant use for periods of from three to four years, have continued to function satisfactorily. The described balance room is especially recommended for microlaboratories housed in buildings in which dust and vibrations are especially prevalent. Heat-free illumination and humidity and temperature control make for greater accuracy and speed in weighing.

Alsoph H. Corwin, The Johns Hopkins University: „Balance errors in microchemical analysis".

During the course of the past few years an analysis has been made of the points of strength and weakness of most of the commercially available microbalances. The errors belong to several classes and each class of error has a different manifestation which permits it to be recognized. Arrestment errors are caused by the fact that knives undergo mechanical deformation when loaded. Means of demonstrating these and measuring them quantitatively have been devised. Heat errors divide themselves into two types: first, change in sensitivity with temperature and, second, change in zero point with temperature. The temperature coefficient of sensitivity, as has been shown previously, is due to the expansion of the beam and to the shift in center of gravity caused by the unequal expansion of beam and knife. It is now shown that the temperature coefficient of zero point is due to the unequal expansion of beam and knife. Rider errors, other structural defects in commercial balances, and manipulative errors upon the part of the user have been observed.

Francis W. Power, Fordham University: „The probable error of the microdetermination of carbon and hydrogen".

A direct empirical test of the accuracy of the microdetermination of carbon and hydrogen may be made (a) by getting the reports from several chemists

on one pure compound, and also (b) by getting the reports of some one chemist on several compounds. The first test, made on pure samples of ephedrine hydrochloride and of benzoic acid, was a cooperative result by ten experienced microanalysts, and yielded a standard deviation of 3,6 parts per 1000 of carbon and 24 parts per 1000 of hydrogen. The second test, made by examining 66 analyses by three different analysts, gave 4,4 parts per 1000 on carbon and 26 parts per 1000 on hydrogen. Using these values as a criterion of rejection, statistical practice would suggest that carbon values disagreeing either with a theoretical value or a well-established mean by more than about 8 parts per 1000 should be regarded with suspicion; the corresponding figure for hydrogen would be about 50 parts per 1000. These are, of course, properly applied only to compounds with about average carbon and hydrogen values.

Österreichische Mikrochemische Gesellschaft.

Präsident: Prof. Dr. *R. Wasicky.* Sekretär: Prof. Dr. *F. Feigl.*
Anschrift: Wien IX, Währingerstraße 25.

In einer Vorstandssitzung, die am 10. Mai 1937 stattgefunden hat, wurde beschlossen, die Zeitschrift „Mikrochimica Acta" zum offiziellen Organ der Gesellschaft zu ernennen.

Nach den zwischen der Gesellschaft und dem Verlag getroffenen Vereinbarungen erhalten die Mitglieder die „Mikrochimica Acta" als Organ der Gesellschaft zu einem ermäßigten Bezugspreis.

In der Österreichischen Mikrochemischen Gesellschaft wurden seit Redaktionsschluß des ersten Heftes der „Mikrochimica Acta" (5. April 1937) folgende Vorträge gehalten:

Prof. Dr. *A. Glazunov*-Pribram am 22. April 1937: „Anodische Auflösung als Methode der physikalisch-chemischen Mikroanalyse."

Dr. *Fr. v. Viditz*-Wien am 20. Mai 1937 (im Anschluß an die Vollversammlung der Gesellschaft): „Über eine neue Mikro-Acetylbestimmung nebst einem Beitrag zur Titration schwacher Säuren."

Vor Ende des Sommersemesters 1937 werden im Rahmen der Österreichischen Mikrochemischen Gesellschaft noch zwei Vorträge stattfinden:

Dozent Dr. *R. Brdička*-Prag am 10. Juni 1937: „Mikroserologische Krebsdiagnostik mittels der polarographischen Methode."

Prof. Dr. *I. M. Kolthoff*-Minneapolis am 24. Juni 1937: „Über das Altern von Niederschlägen."

Der Vortrag Prof. *Kolthoffs* wird in einer gemeinsamen Sitzung der Österreichischen Mikrochemischen Gesellschaft und des Vereines Österreichischer Chemiker gehalten werden.

Die ordentliche Generalversammlung der Gesellschaft, zu der eine Reihe befreundeter wissenschaftlicher Gesellschaften eingeladen war, fand am 20. Mai mit der schon in der Einladung mitgeteilten Tagesordnung statt.

Wissenschaftliche Hilfseinrichtungen der Österreichischen Mikrochemischen Gesellschaft.

Die Gesellschaft ist bestrebt, mikrochemische Arbeiten durch verschiedene organisatorische Hilfsmaßnahmen zu erleichtern und zu unterstützen. Folgende Einrichtungen sind dazu bestimmt, diesem Zweck zu dienen:

Sammelstelle für Arbeiten mikrochemischen Inhaltes: Es sind vorbereitende Schritte zur Begründung einer Sammelstelle für Arbeiten mikrochemischen Inhaltes unternommen worden. Schon jetzt können auf Wunsch für Mitglieder der Gesellschaft Photokopien (33×22 cm) von einschlägigen Arbeiten

zum Preise von S 1,— pro Blatt hergestellt werden; ferner können auf Wunsch zu tunlichst niedrigem Preise Literaturverzeichnisse (gegebenenfalls auch Auszüge) über Arbeiten angefertigt werden, die Spezialfragen der Mikrochemie betreffen. Bei Erteilung diesbezüglicher Aufträge genügt zunächst die Angabe des zu bearbeitenden Gebietes, z. B.: Bleibestimmung in biologischem Material. Die Feststellung der Art und des Umfanges der Berichtstätigkeit erfolgt sodann auf brieflichem Wege.

Zur Ausgestaltung des Archivs wird um Überlassung von Sonderabdrucken von Arbeiten auf mikrochemischem Gebiet ersucht:

Auskünfte: Das Sekretariat der Gesellschaft erteilt kostenlos Auskünfte über die *Ausbildungsmöglichkeiten* auf allen Gebieten der Mikrochemie in den verschiedenen Ländern und macht zuständige *Fachleute* für die mikrochemische Bearbeitung bestimmter wissenschaftlicher und technischer Probleme namhaft.

Die Korrespondenz kann in deutscher, englischer oder französischer Sprache geführt werden.

Zuschriften an: Sekretariat der Österreichischen Mikrochemischen Gesellschaft, Wien IX, Währingerstraße 25.

Microchemical Club of Great Britain.

Chairman: *Janet W. Matthews* Ph. D., Imperial College of Science and Technology, South Kensington, London SW 7.

Secretary: *J. R. P. O'Brien* M. A., Biochemical Department, University, Oxford.

Der Microchemical Club of Great Britain hat beschlossen, die „Mikrochimica Acta" zu seinem offiziellen Organ zu ernennen.

Societas Microchemica Č. S. R.

Vorsitzender: Prof. Dr. *J. V. Dubský*, Brünn, Kounicova 63.
Sekretär: Prof. Dr. *J. Heyrovský*, Prag II, Albertov 2030.

Die Hauptversammlung der Societas Microchemica Č. S. R. fand am 28. und 29. Mai 1937 in Brünn statt. Während der Tagung wurden in der Sitzung am 28. Mai im Institut für analytische Chemie der Masaryk-Universität folgende Vorträge gehalten:

* *J. V. Dubský*: „Gesetzmäßigkeiten im Gesamtaufbau von Atomgruppen in der analytischen Chemie."

E. Eigenberger: „Beitrag zur Mikro-Dichtebestimmung von Flüssigkeiten."

* *A. F. Richter* und *M. Bureš*: „Über den Nachweis von Stickstoff für klinische Zwecke."

* *K. Šilink* und *R. Niederland*: „Beitrag zum kolorimetrischen Nachweis des Cholesterols."

H. Zocher: „Über den mikroskopischen Nachweis der Orientierung von Farbstoffmolekülen und über die Anisotropie des Chlorophylls."

* *A. Langer*: „Zusammensetzung von in der Mikroanalyse verwendbaren Acridinkomplexen."

* *J. V. Dubský* und *A. Langer*: „Reaktionen des Thiuramsulfids."

* *J. V. Dubský* und *E. Nejezová*: „Reaktionen des Tetramethylthiuramdisulfids."

* *J. V. Dubský* und *V. Šindelář*: „Mikronachweis der Rhodanessigsäure."

D. Reichinstein: „Eine mikrochemische Methode zur Bestimmung des Säurecharakters eines Farbstoffes."

* *J. Knop*: „Manganometrische Mikrotitration des Kalziums."
* *V. Majer*: „Möglichkeiten der Verwendung des radioaktiven Isotops für den Mikronachweis des Goldes."
* *K. Komárek*: „Ein neuer empfindlicher Nachweis von Kobalt."
* *J. Teisinger*: „Polarographischer Nachweis exogener Gifte im Blut."
* *R. Brdička*: „Polarographische Prüfung carcinomatöser Sera."
H. G. Rosenthal: „Polarographische Harnuntersuchungen."
* *J. Heyrovský*: „Neues Modell eines Polarographen „Mikropolarograph."
J. Kokta: „Mikroanalyse der Silikate."
R. Lang: „Zur Kenntnis von Zwischenstoffreaktionen und deren Anwendung in der Mikroanalyse.

Die mit * bezeichneten Vorträge wurden in tschechischer Sprache gehalten.

Am 29. Mai wurden die Chemischen Hochschulinstitute von Brünn besucht und ein Ausflug in die Umgebung veranstaltet.

Mitteilung der „Internationalen Kommission für neue analytische Reaktionen und Reagenzien".

Zur Kennzeichnung von Nachweisreaktionen.

Die von der „*Union Internationale de Chimie*" eingesetzte „Internationale Kommission für neue analytische Reaktionen und Reagenzien", die sich mit der Herausgabe einer kritisch gesichteten Zusammenstellung der vorhandenen Daten über die Empfindlichkeit und Eindeutigkeit (Erfassungsgrenze und Grenzkonzentration) für die verschiedenen Nachweise beschäftigt, hat während ihrer Tagung in Paris (Mai 1937) beschlossen, zwischen *spezifischen* und *selektiven* Reaktionen (Reagenzien) zu unterscheiden und empfiehlt diese differenzierenden Bezeichnungen zur allgemeinen Anwendung. Es sollen künftig solche Reaktionen (Reagenzien), die unter bestimmten Versuchsbedingungen für einen Bestandteil *ganz eindeutig* sind, als *spezifisch* bezeichnet werden, dagegen solche Reaktionen (Reagenzien) als *selektiv*, mit denen sich nur eine *engere* Auswahl treffen läßt, weil sie für einige (wenige) Bestandteile charakteristisch sind. Dementsprechend gibt es mehr oder weniger selektive Reaktionen (Reagenzien); anderseits ist eine Reaktion (Reagens) entweder spezifisch oder nichtspezifisch.

W. Böttger (Leipzig), *F. Feigl* (Wien), *A. S. Komarowsky* (Odessa), *C. J. van Nieuwenburg* (Delft), *N. Strafford* (Manchester).

The Classification of qualitative analytical Reactions.

The Committee appointed by the International Union of Chemistry, for the study of new analytical reagents, which is making a critical examination of existing data on the sensitivity (limit of identification) and selectivity of tests of identity, at its meeting in Paris, May 1937, has decided to differentiate between *specific* and *selective* reactions

(and reagents) and recommends this convention for general use. Reactions (and reagents), which under the experimental conditions employed are indicative of one substance (or ion) only, are designated as *specific*, whilst those reactions (and reagents) which are characteristic of a comparatively small number of substances are classified as selective. From this it follows that it is permissible to describe reactions (or reagents) as having varying degrees of selectivity; on the other hand a reaction (or reagent) can be only specific or not specific.

W. Böttger (Leipzig), *F. Feigl* (Vienna), *A. S. Komarowsky* (Odessa), *C. J. van Nieuwenburg* (Delft), *N. Strafford* (Manchester).

La Classification des Reactions qualitatives analytiques.

La Commission nommée par l'Union Internationale de Chimie pour étudier les réactifs analytiques nouveaux, et qui procède à un examen critique des données existantes sur la sensibilité (limite d'identification) et la sélectivité des réactions d'identité, a décidé, au cours de sa réunion tenue au mois de mai 1937 à Paris, de distinguer entre les réactions et réactifs *spécifiques* et les réactions et réactifs *sélectifs*. Elle recommande d'adopter cette distinction dans l'usage courant.

On appelle *spécifiques* les réactions et réactifs qui, dans les conditions expérimentales employées, indiquent l'existence d'une seule substance (ou d'un ion), tandis que les réactions et réactifs caractéristiques d'un nombre relativement restreint de substances sont considérés comme *sélectifs*.

Il s'ensuit que l'on peut rencontrer des réactions ou des réactifs ayant différents degrés de sélectivité, tandis qu'une réaction ou un réactif ne peut qu'être spécifique ou non.

W. Böttger (Leipzig), *F. Feigl* (Vienne), *A. S. Komarowsky* (Odessa), *C. J. van Nieuwenburg* (Delft), *N. Strafford* (Manchester).

Herausgeber, Eigentümer und Verleger: Julius Springer, Wien I, Schottengasse 4. — Verantwortliche Schriftleiter: Prof. Dr. *Fritz Feigl*, Wien IX, Währingerstr. 38 und Prof. Dr. *Richard Wasicky*, Wien IX, Währingerstr. 25. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.